

SÉRIE A, N° 553

N° D'ORDRE :

1278.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Auguste CONDUCHÉ.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES OXYURÉES
ET DES CARBAMIDOXIMES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 novembre 1907, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
HALLER, }
LESPIEAU, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1907

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	N.....	Chimie.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUEVAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Embryologie.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE
DE
MON PÈRE.

A
MA MÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR GERNEZ,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

A

MONSIEUR LESPIEAU,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage respectueux.

A

MONSIEUR L.-J. SIMON,

SOUS-DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES OXYURÉES

ET DES

CARBAMIDOXIMES.

INTRODUCTION.

I. — OXYURÉES.

Dès que Lossen, en 1865, eut découvert le chlorhydrate d'hydroxylamine dans les produits de réduction de l'éther azotique par l'étain et l'acide chlorhydrique, il lui fut facile d'observer la grande analogie qui existait entre la base de ce sel et l'ammoniaque.

Il était intéressant d'examiner si les propriétés habituelles de l'ammoniaque pouvaient se retrouver dans l'hydroxylamine et, en particulier, de voir s'il était possible de répéter la célèbre synthèse de Wöhler, qui, appliquée à l'ammoniaque, avait conduit à l'urée. C'est ce qu'essayèrent, dès l'origine, deux élèves de Lossen, Dresler et Stein⁽¹⁾; ils parvinrent au but en 1869.

(¹) DRESLER et STEIN, *Liebig's Ann.*, t. CL, 1869, p. 242.

Cette préparation fut, d'ailleurs, assez laborieuse. Des essais effectués au sein de l'eau en partant de dissolutions aqueuses et concentrées de cyanate de potassium et de sulfate d'hydroxylamine montrèrent la nécessité de poursuivre la réaction à une température inférieure à 0° et d'extraire les produits obtenus par évaporation à la plus basse température possible : le composé cherché étant très instable, surtout au moment de sa formation, et le moindre réchauffement paraissant le décomposer en urée ou en oxybiuret.

D'après les auteurs, le meilleur mode de préparation serait de prendre une solution alcoolique d'azotate d'hydroxylamine (1^{mol}) refroidie à -15° dans laquelle on ajoute par petites portions une solution aqueuse et concentrée de cyanate de potassium (1^{mol}), l'opération se poursuivant de telle façon que la température du liquide continuellement agité se maintienne autour de -10° . L'azotate de potassium qui précipite est séparé par filtration du mélange et celui-ci additionné ensuite d'éther est rapidement évaporé.

Plus tard, Hantzsch (¹), dans une brève Communication, a montré que la même réaction peut se poursuivre en remplaçant l'azotate par le chlorhydrate d'hydroxylamine et en évaporant ensuite sous basse pression la solution alcoolique.

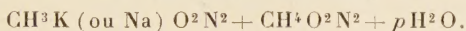
Le corps obtenu dans ces préparations est un composé cristallisé de formule $\text{CH}^1\text{N}^2\text{O}^2$ fondant à 128° - 130° d'après les auteurs (139° - 140° d'après une préparation personnelle) en se décomposant en différents produits parmi lesquels se trouve l'urée.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid et insoluble dans l'éther. Son pouvoir réducteur est assez grand; l'azotate d'argent ammoniacal et

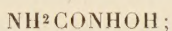
(¹) HANTZSCH, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIX, 1898, p. 99.

la liqueur de Fehling sont immédiatement sensibles à son action ; enfin il colore en bleu les solutions de chlorure ferrique. A cause de sa préparation, les auteurs lui ont donné le nom d'*oxyurée*.

Contrairement à l'urée ce composé ne semble pas présenter de propriétés basiques : une dissolution aqueuse d'oxyurée additionnée d'acide chlorhydrique et évaporée a abandonné différents corps dont aucun ne contenait de chlore. Au contraire, il a été possible de mettre en évidence une faible fonction acide : Hodges (¹), autre élève de Lossen, a préparé par l'action de l'éthylate de sodium ou de la potasse alcoolique des composés déliquescents qui paraissent être des sels acides de formule



Par analogie avec l'urée on lui donna la formule



la formation synthétique de ce corps et sa décomposition en urée par la chaleur militaient en faveur de cette formule.

Ce composé fut pendant longtemps délaissé. Cependant, quelque temps après sa préparation, on parvint à préparer quelques-uns de ses homologues phénylés et acylés. On avait remarqué, en effet, avec quelle facilité l'isocyanate de phényle pouvait se combiner avec les composés possédant dans leurs molécules un hydrogène lié à l'oxygène ou à l'azote, en donnant naissance à des corps qui dérivent du composé primitif par remplacement de cet hydrogène par CONHC^6H^5 .

On essaya son action sur l'hydroxylamine et ses dérivés.

Convenons de désigner par α l'hydrogène lié à l'oxygène dans la molécule d'hydroxylamine et par β les autres

(¹) HODGES, *Liebig's Ann.*, t. CLXXXII, 1876, p. 214.

hydrogènes liés à l'azote. Kjellin ⁽¹⁾ condensa l'isocyanate de phényle avec l'hydroxylamine et obtint par remplacements successifs des deux hydrogènes liés à l'azote dans l'hydroxylamine deux composés qu'il regarda comme une phényloxyurée et un diphényloxybiuret; il condensa également l'isocyanate avec les méthyl- et éthyl- β -hydroxylamines et dans ce cas il n'obtint qu'un seul composé qu'il regarda comme une phénylméthyl (ou éthyl) oxyurée. Déjà, d'ailleurs, Voltmer ⁽²⁾ avait obtenu une oxyurée disubstituée par réaction de l'isocyanate de phényle sur la benzyl- α -hydroxylamine, composé qui dans ce cas ne pouvait avoir pour formule que



sauf isomérisation possible pendant la préparation.

Se formait-il toujours des oxyurées dans ces préparations? On peut remarquer que les composés formés à partir des acyl- β -hydroxylamines possèdent une composition encore douteuse; en effet, le groupement CONHC^6H^5 peut remplacer un hydrogène soit en α , soit en β .

Beckmann ⁽³⁾ parvint à résoudre cette difficulté; il montra qu'en benzylant le composé obtenu à partir de l'isocyanate de phényle et de la benzyl- β -hydroxylamine, on obtient le même corps qu'en benzylant l'oxyurée obtenue à partir de l'isocyanate et de la benzyl α -hydroxylamine; il faut donc que dans le premier de ces corps l'hydrogène α ait été libre et, par suite, le groupement CONHC^6H^5 n'a pu venir remplacer qu'un hydrogène β .

Cela semble être généralement la règle quand cet hydrogène est libre et les formules des composés qu'on

⁽¹⁾ KJELLIN, *Ber.*, t. XXVI, 1893, p. 2377.

⁽²⁾ VOLTMER, *Ber.*, t. XXIV, 1890, p. 378.

⁽³⁾ BECKMAN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 71.

obtient sont bien celles d'oxyurées substituées. Il semblait donc que la formule de l'oxyurée était bien établie lorsque des faits nouveaux remirent tout en question.

Beaucoup plus tard, en effet, après l'année 1900, des Italiens, MM. Francesconi et Parrozzani (1), découvraient un isomère de l'oxyurée. Ils faisaient réagir à basse température des mélanges secs et continuellement agités de chlorhydrate d'hydroxylamine et de cyanate de potassium. Au bout de quelques heures le mélange était extrait à l'acétate d'éthyle, celui-ci évaporé à basse température et le résidu repris à l'éther bouillant. La solution éthérée évaporée en majeure partie et refroidie donnait un précipité en lamelles qui constituait l'isomère cherché; cette préparation fournissait également une certaine quantité de l'oxyurée déjà connue.

La nouvelle combinaison est un composé cristallisé fondant à 70°-72° avec décomposition; très soluble dans l'eau froide et colorant en rose fugace une solution aqueuse de chlorure ferrique; soluble dans l'alcool même froid et un peu dans l'éther.

Ce composé se transforme facilement dans son isomère : il suffit d'amener à l'ébullition sa solution alcoolique et ceci permet d'expliquer que jusqu'alors on n'ait obtenu que l'isomère fondant à 140°, toutes les préparations ayant été faites au sein de l'alcool.

La solution aqueuse s'altère à la longue, surtout à l'ébullition; une partie du corps dissous se transforme en son isomère et le reste se décompose; par contre, il n'a pas été possible de passer du composé fondant à 140° au composé fondant à 70°.

C'est un réducteur plus puissant que son isomère; il précipite immédiatement l'azotate d'argent et le réduit

(1) FRANCESCONI et PARROZZANI, *Gazz. ch. ital.*, 2^e série, t. XXXI, 1901, p. 334.

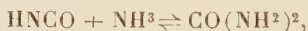
aussitôt, ce que l'autre ne faisait que lentement. Il réduit facilement la liqueur de Fehling.

Contrairement à son isomère, ce composé s'unit facilement à l'acide chlorhydrique en donnant un sel bien cristallisé dont la composition correspond à la formule



D'autre part, l'éthylate de potassium en solution alcoolique absolue, au lieu de provoquer la formation d'un sel alcalin par remplacement d'un hydrogène par le métal, comme ce serait le cas pour l'isomère, produit une décomposition, avec mise en liberté d'ammoniaque et précipitation d'un nouveau composé de formule CNO^2K , que les auteurs regardent comme un oxyfulminate CONOK . J'ai pu confirmer ce résultat qui me paraît très intéressant pour l'établissement de la formule de ce corps.

Dès 1886, M. Haller ⁽¹⁾ a montré, en effet, que l'équation de réaction qui représente la synthèse de l'urée était réversible



car il était possible, en faisant agir de la potasse en solution alcoolique absolue sur l'urée et même sur ses dérivés mono- et diéthyliques, d'obtenir du cyanate de potassium et de l'ammoniaque ou des amines mono- ou diéthylées. Ici une réaction analogue se produit avec cette différence qu'au lieu de cyanate on obtient un oxycyanate de formule CONOK . La formule du composé de départ doit être selon toute probabilité $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NHOH} \\ \text{NH}^2 \end{smallmatrix}$, et dans tous les cas le groupement CONH^2 n'a pu venir remplacer qu'un des hydrogènes β dans l'hydroxylamine et, par suite, l'on possède bien une oxyurée.

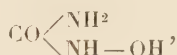
De quelle nature est la constitution de ces deux corps

(¹) HALLER, *Ann. Phys. Chim.*, 6^e série, t. IX, 1886, p. 276.

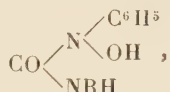
si voisins? Pour Francesconi il faudrait probablement attribuer à ces corps des formules stéréo-isomériques analogues à celles que Hantzsch et Werner ont proposées pour les oximes



Le composé (α) pouvant d'ailleurs subir une tautomérisation et prendre la formule



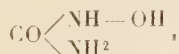
il a attribué la formule (α) au composé fondant à 140° le plus stable, qui colore le chlorure ferrique en bleu, car il a pu préparer, par action sur l'hydroxylamine- β -phényl substituée de l'acide cyanique et des isocyanates alcoylés, des composés dont la formule était certainement



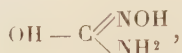
et qui coloraient en bleu violacé le chlorure ferrique.

Cette raison, tout en n'étant pas sans quelque valeur, ne m'a pas semblé suffisante, d'autant plus que dans ce même travail Francesconi a pu montrer en collaboration avec M. Angelucci que ces composés avaient des propriétés basiques et donnaient des chlorhydrates d'ailleurs fort instables mais qui tendaient néanmoins à les rapprocher de l'oxyurée fondant à 70°-72°.

J'étais donc d'avis que la cause de l'isomérisation des deux oxyurées devait être recherchée non dans un groupement différent des mêmes radicaux dans leurs formules, mais plutôt dans une différence de structure, et j'attribuais à l'oxyurée basique fondant à 70°-72° la formule

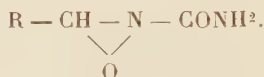


et à l'oxyurée acide fondant à 140° la formule



analogue à celle des acides hydroxamiques.

Pour soumettre ces hypothèses, sur ce remarquable cas d'isomérisie, au contrôle de l'expérience, je me suis adressé aux résultats que fournit l'action de ces oxyurées sur les aldéhydes; j'ai, en effet, constaté que, seul, le produit fondant à 70°-72° était capable de se condenser au moins par l'azote hydroxylé en donnant des composés de formule générale



L'autre oxyurée, au contraire, ne m'a donné aucune condensation.

De plus, sur le conseil de M. Haller, j'ai entrepris l'étude de la diphenyloxyurée dissymétrique que j'ai obtenue en calquant sa préparation sur celle des acides hydroxamiques, ainsi que l'examen de l'oxyuréthane dans leur action sur les aldéhydes; dans ces deux cas, où, grâce aux propriétés de ces corps, la formule n'en est pas douteuse, j'ai pu constater une absence complète de condensation, même en présence des agents qui favorisent habituellement ces réactions, et une profonde analogie de propriétés avec l'oxyurée fondant à 140°, ainsi que le faisait espérer la formule que je lui ai attribuée.

Je crois donc avoir apporté une contribution qui permet de se faire une idée nette de ce point curieux et important.

II. — DÉRIVÉS DE CONDENSATION DE L'OXYURÉE
ET DES ALDÉHYDES ET CÉTONES.

A priori, il était difficile de savoir de quelle nature devait être le produit de condensation de l'oxyurée et des aldéhydes et cétones; participant des propriétés de l'urée et de celles de l'hydroxylamine, l'oxyurée pouvait dans ses condensations agir comme l'un ou l'autre de ces composés.

On sait que l'urée peut réagir avec les aldéhydes en donnant des diuréides de formule générale



ou des monouréides



Si les produits de condensation avaient eu cette dernière forme, la seule possible, car la condensation se fait molécule à molécule, on eût dû retrouver chez eux quelques-unes des propriétés réductrices de l'oxyurée, ce qui n'est pas.

D'autre part, la facile synthèse de ces composés à partir des oximes et de l'acide cyanique montre que le groupement intéressé dans la réaction est le groupement correspondant à l'azote hydroxylé de l'oxyurée et que, par suite, la condensation doit se faire d'une façon analogue à celle de l'hydroxylamine ou de ses dérivés.

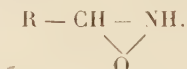
C'est un fait bien connu que l'hydroxylamine réagit sur les aldéhydes en donnant des oximes, les deux hydrogènes β de l'hydroxylamine se condensant avec l'oxygène du groupe carbonyle fonctionnel.

Ces oximes peuvent dans certains cas subir, sous l'action des acides concentrés ou agissant en milieu anhydre, une isomérisation sur la nature de laquelle les chimistes ne sont pas absolument d'accord.

Une des hypothèses les plus vraisemblables conduit à regarder le composé isomère obtenu comme dérivant du premier par une condensation dans la molécule elle-même. En donnant au premier la formule



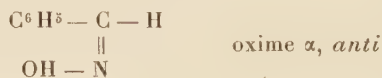
le groupement oxhydrile qui possède une certaine fonction acide viendrait réagir sur la double liaison indiquée dans la formule et donnerait un composé de formule



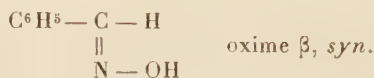
Réciproquement d'ailleurs, l'action d'un acide dilué (acide sulfurique) permettrait de revenir au premier composé en rendant libre le groupement oxhydrile. On pourrait donc regarder ce nouvel isomère comme dérivant d'une condensation entre l'aldéhyde et l'hydroxylamine, un hydrogène α et un hydrogène β de celle-ci étant intéressés dans la réaction.

Ce nouveau composé a reçu le nom d'*oxime* β , tandis que le produit obtenu par action directe de l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou cétones prenait le nom d'*oxime* α .

D'après une autre hypothèse, proposée par Hantzsch et Werner, on regarde ces deux oximes comme possédant les mêmes groupements fonctionnels, disposés seulement de façon différente les uns par rapport aux autres. Par exemple, les benzaldoximes seront représentés par les formules

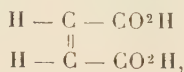


et



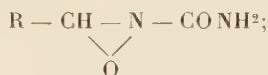
Cette hypothèse n'est pas sans analogie avec la concep-

tion qu'on se fait de la cause de l'isomérisie de composés tels que les acides maléique et fumarique, et de même que l'acide maléique a reçu la formule *syn*



à cause de la facilité avec laquelle se fait son anhydride, de même l'oxime β a pris la formule qu'on lui a attribuée à cause de la facilité qu'elle a à se transformer en nitrile par perte d'eau, par exemple sous l'action d'un mélange d'anhydride et d'acide acétique saturé de gaz chlorhydrique.

Dans l'oxyurée, un des hydrogènes β de l'hydroxylamine étant remplacé par le groupement $\text{CO}-\text{NH}^2$, la seule condensation qui pût se faire devait intéresser les groupements α et β et par suite le composé qu'on devait obtenir devait être de formule



ce serait une *carbamidoxime*. La facilité de son obtention à partir de l'oxime β semble devoir être une très importante confirmation de la première hypothèse faite sur la nature des oximes; cependant, comme dans ces sortes de composés des migrations moléculaires sont toujours possibles et ont lieu souvent sous l'action d'influences qui semblent *a priori* peu efficaces, il m'a semblé nécessaire d'étudier avec le plus grand soin ce que deviennent ces composés de condensation sous l'influence des différents réactifs et d'en déduire la formule de constitution de ces corps.

Les études entreprises ont montré que la seule formule possible était bien celle que j'avais proposée tout d'abord et que par suite ces composés étaient bien des carbamidoximes.

Des recherches sur des sujets analogues ont d'ailleurs été déjà entreprises.

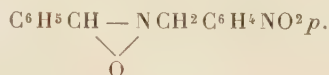
Quelques chimistes ont essayé l'action des dérivés β de l'hydroxylamine sur les aldéhydes, et d'autre part, dès les premières discussions sur la nature des oximes isomères, Goldschmidt, puis Beckmann ont essayé l'action de l'isocyanate de phényle sur les différentes oximes ou leurs dérivés de façon à en tirer quelques conclusions sur la constitution de ces composés.

a. Essais de condensation des dérivés β de l'hydroxylamine et des aldéhydes.

Les premières observations dans cette direction ont été faites par Behrend et König. Ces auteurs ⁽¹⁾ ont obtenu directement la $\beta\beta$ -diparanitrobenzylhydroxylamine, qui, oxydée par un mélange de bichromate et d'acide acétique, leur a donné un composé



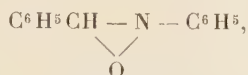
lequel, par l'acide chlorhydrique bouillant, se scinde en *p*-nitrobenzaldéhyde et chlorhydrate de *p*-nitrobenzyl- β -hydroxylamine. Réciproquement la base de ce dernier composé réagissant sur la benzaldéhyde leur a donné le composé



Cette réaction fut généralisée en se servant d'autres dérivés β benzylés (*o*, *m*, *p*, nitrés ou chlorés) de l'hydroxylamine agissant sur les aldéhydes aromatiques homologues de la benzaldéhyde.

(¹) BEHREND et KÖNIG, *Liebig's Ann.*, t. CCLXIII, 1891, p. 175 et 339.

Trois ans plus tard, Bamberger (¹), étudiant la β -phénylhydroxylamine, observa qu'elle se combine facilement avec la benzaldéhyde, en donnant un composé que les acides minéraux détruisent en benzaldéhyde et paramidophénol, produit d'isomérisation de la β -phénylhydroxylamine. Il lui attribua la formule



formule qui fut vérifiée en transformant ce composé en benzyaniline par réduction à l'aide du sodium en solution alcoolique absolue (²).

Les élèves de Bamberger, MM. Blaskopf, Hindermann, Weitnauer, etc., montrèrent la généralité de cette réaction en condensant la β -phénylhydroxylamine avec d'autres aldéhydes aromatiques : *p*-nitrobenzaldéhyde, *o*- et *p*-oxybenzaldéhyde, aldéhyde cinnamique, pipéronal, vanilline, furfurol. L'acétone a été également condensé par Bamberger, quoique plus difficilement, en présence d'une trace de soude (³).

D'autre part, des condensations ont été également faites par Beckmann (⁴) avec des aldéhydes grasses, formique, propionique, cœnanthique, dans des conditions tout à fait semblables à celles dans lesquelles se forment les oximes. Aux composés obtenus, les mêmes formules n'ont été attribuées que dans le cas des aldéhydes aromatiques.

Ces composés possèdent des propriétés qu'explique facilement leur formule. Réduits, ils se transforment en amines secondaires (anilines monosubstituées dans le cas de la β -phénylhydroxylamine); cette réduction se fait d'ailleurs sans grande difficulté chez les phényloximes en

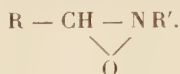
(¹) BAMBERGER, *Ber.*, t. XXVII, 1894, p. 1556.

(²) BLASKOPF, *Thèse de Bâle*, 1896.

(³) WEITNAUER, *Thèse de Zurich*, 1904.

(⁴) BECKMANN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 74.

milieu même alcalin; elle est plus délicate, par exemple, chez les benzyloximes substituées, qui peuvent dans certains cas, comme l'ont montré Behrend ⁽¹⁾ et Neubauer ⁽²⁾, s'isomériser en présence d'éthylate de sodium par échange des radicaux liés aux groupes CH et N dans la molécule



L'action de l'acide chlorhydrique provoque, comme dans les oximes, séparation de l'aldéhyde et formation du chlorhydrate de l'hydroxylamine substituée.

Comme nous le verrons, les mêmes propriétés pourront se rencontrer chez les dérivés de l'oxyurée, mais ici la grande sensibilité à l'action des réactifs oblige à des précautions particulières; l'action des réducteurs, qui doit se faire en milieu neutre, donnera des urées substituées.

L'action de l'acide chlorhydrique pourra séparer le chlorhydrate de l'oxyurée dans le cas du dérivé acétonique; mais pour les dérivés des aldéhydes l'action se porte sur la molécule même de l'oxyurée, partie dans ce cas plus fragile. Cette analogie de propriétés permet donc de conclure à une analogie de formule.

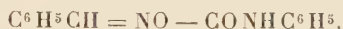
β. Action de l'isocyanate de phényle sur les oximes.

L'action de l'isocyanate de phényle sur les alcools et les amines est bien connue. Cette réaction facile et avantageuse permet d'obtenir des phényluréthanes et des phénylurées substituées, et le parti qui en est tiré pour l'identification des alcools et amines en a rendu l'usage familier à tous les chimistes; aussi a-t-on songé depuis longtemps à examiner son action sur les oximes qu'on peut considérer comme participant des propriétés des amines et des alcools.

(1) BEHREND, *Liebig's Ann.*, t. CCLXV, 1891, p. 238.

(2) NEUBAUER, *Liebig's Ann.*, t. CCXCVIII, 1897, p. 191.

Dès 1889, Goldschmidt, dans un Mémoire important (1), a rendu compte de ses expériences à ce sujet; il a fait agir en solution benzénique de l'isocyanate de phényle sur les oximes; il obtint avec la benzaldoxime α un composé fondant à 135°, à qui, d'après son mode de formation, fut attribuée la formule



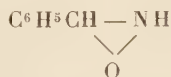
Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce corps se décompose en anhydride carbonique, eau, benzonitrile et diphenylurée, ce qui correspond bien à ce que l'on pouvait attendre d'après la formule.

Traité par les solutions alcalines aqueuses et bouillantes, il se décompose en aniline et benzaldoxime.

Ce résultat fut généralisé pour d'autres oximes d'aldéhydes et de cétones.

Avec la benzaldoxime β et en solution éthérée, il fut possible d'obtenir un autre composé fondant à 94°, décomposé rapidement (plus vite même que son isomère) par les alcalis en aniline et en benzaldoxime β ; enfin l'action d'un peu d'acide chlorhydrique sur une solution benzénique de ce composé amène sa transformation immédiate en l'isomère fondant à 135°.

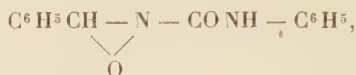
Ces faits eurent un grand retentissement, car, dès le premier moment, Goldschmidt crut devoir en tirer une preuve péremptoire en faveur de la deuxième hypothèse que nous avons exposée sur la nature des oximes, de l'hypothèse stéréochimique. Il paraissait difficile d'admettre que, si la benzaldoxime β possédait une structure moléculaire différente de celle de l'oxime α et avait la formule



(1) GOLDSCHMIDT, *Ber.*, t. XXII, 1889, p. 3101.

qu'on lui donnait, son dérivé pût avoir de pareilles propriétés.

En effet, la formule de ce dérivé carbanilé eût dû être *a priori*



formule d'un composé analogue à l'urée et qui pour cela paraissait devoir être relativement stable vis-à-vis des alcalis, au moins à froid, ce qui était loin d'être le cas.

De plus il était encore plus difficile d'admettre cette singulière migration du groupe $\text{CO} - \text{NHC}^6\text{H}^5$ de l'azote à l'oxygène dans l'oxime, sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Au contraire, en admettant des formules stéréochimiques pour ces composés,



et

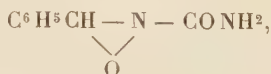


ces propriétés pouvaient être regardées comme non contradictoires avec des faits connus.

Je dois dire que ces deux objections comptent encore parmi les meilleurs arguments donnés en faveur des formules stéréochimiques; cependant elles ne me semblent pas conduire à rejeter complètement la première hypothèse d'une isomérisie structurale.

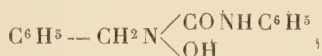
Quelle est en effet leur valeur?

J'ai pu montrer, sur des composés possédant indubitablement la formule

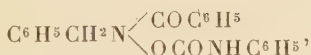


que les solutions alcalines aqueuses ou alcooliques les décomposaient *immédiatement* à froid en cyanate et benzaldoxime α . Tout en tenant compte de la différence qui existe entre les groupements CONH^2 et CONHC^6H^5 , différence qui fait que l'action des alcalis n'est pas absolument semblable dans ces deux genres de composés, il n'y a pas moins, dans ce fait, une forte preuve du peu de stabilité de ces composés vis-à-vis des alcalis.

Quant à l'autre objection faite sur l'invraisemblance de la migration du groupement CONHC^6H^5 , il est permis de faire observer que le fait d'une telle isomérisation n'est pas absolument isolé. Quelques années plus tard, en effet, Beckmann ⁽¹⁾ eut l'occasion d'étudier la $\beta\beta$ -carbanilido-benzylhydroxylamine



obtenue par action de l'isocyanate de phényle sur la β -benzylhydroxylamine et dont la formule avait été prouvée irréfutablement, ainsi que nous l'avons montré précédemment ⁽²⁾. Il remarqua que, en soumettant une solution benzénique de ce produit à l'action du chlorure de benzoyle, on obtenait une migration du groupement CONHC^6H^5 de l'azote à l'oxygène, en même temps que le radical benzoyle se fixait sur l'azote, et l'on aboutissait au composé



dont la formule fut prouvée en faisant sa synthèse d'une autre façon. Comme en bien des cas, dans ce groupe de corps, l'acide chlorhydrique joue le même rôle isomérisant que les chlorures d'acides, il est possible d'admettre qu'il ait pu se produire une migration analogue et celle-ci

⁽¹⁾ BECKMANN, *Prakt. Ch.*, t. LVI, 1897, p. 71.

⁽²⁾ Page 4.

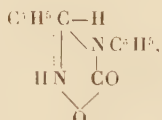
n'aurait plus ce caractère de singularité qu'elle présentait tout d'abord.

Quoi qu'il en soit, ces faits furent soumis à un contrôle rigoureux de la part de Beckmann ⁽¹⁾. Ce chimiste montra qu'en opérant à basse température et dans l'éther, on obtenait un troisième produit isomère se décomposant à 74°; ce composé chauffé dans le benzène se transforme dans le composé fondant à 94°, déjà trouvé par Goldschmidt; comme ce dernier corps il se transforme sous l'action du gaz chlorhydrique en α -carbanilidoxime, mais il en diffère en ce que, par la soude diluée, alors que le composé fondant à 94° fournit beaucoup de benzonitrile à côté de benzaldoxime β , le composé fondant à 74° ne fournit guère que de la benzaldoxime β .

Pour expliquer la formation de ce corps, Beckmann a proposé une constitution s'appuyant sur des raisons de stéréoisomérisie ⁽²⁾; on peut, je pense, l'expliquer sans cela; la facile formation de nitrile qui existe chez un de ces composés sans se produire chez l'autre semble indiquer que dans celui-là, au moment de l'action de l'alcali, le groupe-

(¹) BECKMANN, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 3319.

(²) La formule commune serait



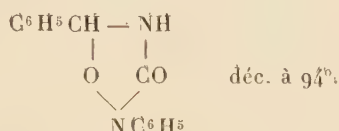
l'isomérisie se faisant par un groupement différent des radicaux autour de la ligne pointillée.

Une formule analogue paraît démontrée dans le cas du produit d'action de l'isocyanate de phényle sur la benzylbenzaldoxime (BECKMANN, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 3340); néanmoins il ne me paraît guère légitime de tirer de ce fait une conclusion sur la formule des dérivés d'oximes, quand justement, dans la β -benzylbenzaldoxime, l'H lié à l'azote, qui peut jouer un rôle important dans la formation de ces dérivés, a été remplacé par un radical dont l'action est selon toutes probabilités différente.

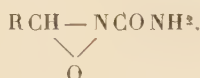
ment $\text{CH} - \text{N}$ doit être intéressé dans ses deux membres. Par suite, une formule vraisemblable serait



et



Je dois dire que, dans mes recherches sur les carbamidoximes, je n'ai jamais obtenu qu'un seul composé qui possède la formule :



Les propriétés des groupements CONH^2 et CONHC^6H^5 permettent de s'expliquer cette différence, sans qu'on soit obligé d'admettre une modification profonde dans les molécules de ces types de composés.

Je dirai donc en terminant que, tout en rejetant loin de moi la pensée de nier le rôle que doit certainement jouer la dissymétrie probable de l'azote dans la constitution des corps où il entre, il me semble que le peu de connaissances que nous possédons à ce sujet et le trop petit nombre de cas où les hypothèses faites ont pu se vérifier nous imposent de n'en user qu'avec discrétion dans les formules proposées pour les isomères azotés. Bien que, dans le cas des oximes, on puisse, en s'appuyant sur l'hypothèse stéréochimique, rendre compte d'une façon assez satisfaisante de la plupart des propriétés de ces composés, il ne me paraît pas que de telles formules s'imposent, et je crois que l'étude des carbamidoximes montre qu'en bien des cas on peut s'en affranchir.

COMPLÉMENT.

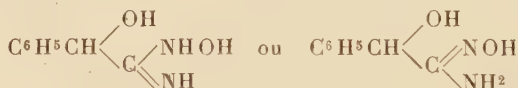
ÉTUDE DE L'ISURÉTINE.

Après avoir étudié l'action de l'oxyurée sur les aldéhydes et cétones, il était intéressant de vérifier si la même propriété se répétait sur des composés analogues; j'ai pris, en particulier, l'isurétine :



qui était connue depuis les travaux de Lossen ⁽¹⁾ et qu'on obtient en solution aqueuse par l'action du cyanure de potassium sur le chlorhydrate d'hydroxylamine, de même que l'oxyurée qui se prépare en faisant réagir ce dernier corps sur le cyanate de potassium.

J'ai étudié son action sur l'aldéhyde benzylique; la réaction est toute différente, la condensation se fait sur le carbone et non sur l'azote et l'on tombe sur le composé :



qui est l'amidoxime de l'acide phénylglycolique, composé obtenu d'une autre façon par Tiemann et ses élèves ⁽²⁾.

Cette réaction est toute semblable à la réaction classique de l'acide cyanhydrique sur les aldéhydes :



Je n'ai pas poursuivi mes recherches sur ce Chapitre qui m'éloignait du sujet principal de ce travail; néan-

⁽¹⁾ LOSSEN et S. CHIFFERDECKER, *Liebig's Ann.*, t. CLXVI, 1873, p. 295.

⁽²⁾ TIEMANN, *Ber.*, t. XVII, 1884, p. 126.

moins je crois qu'il serait possible d'en tirer quelques conclusions sur la formule des produits de condensation des aldéhydes et de certains composés formiques. Je me propose d'étudier plus tard cette question.

Je diviserai mon travail en trois parties : dans la première j'examinerai l'action de l'oxyurée sur l'aldéhyde benzylique et les propriétés de la benzalcarbamidoxime ;

Dans la seconde j'étendrai les résultats ainsi obtenus à quelques aldéhydes et à l'acétone.

Dans la troisième j'examinerai les préparations et l'action sur les aldéhydes de l'oxyuréthane, de l'isurétine et de la diphényloxyurée dissymétrique.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA BENZALCARBAMIDOXIME.

Cette Partie du travail sera divisée en quatre :

Chapitre I. — Préparation pratique et propriétés générales.

Chapitre II. — Action de l'eau.

Chapitre III. — Préparation des dérivés nitrés.

Chapitre IV. — Préparation de la benzalcarbamidoxime à partir de l'oxyurée préparée antérieurement et des oximes.

CHAPITRE I.

Préparation pratique et propriétés générales de la benzalcarbamidoxime.

La préparation directe et préalable des oxyurées étant une opération assez délicate et assez longue, il m'a semblé avantageux de rechercher une méthode plus simple que

celle qui consiste à faire réagir les produits préalablement mis en liberté; j'ai trouvé qu'on pouvait avec grand profit se servir du mélange aqueux générateur des oxyurées pour les faire réagir sur les aldéhydes. C'est toujours de cette méthode que je me suis servi pour la préparation pratique des carbamidoximes.

PRÉPARATION DE LA BENZALCARBAMIDOXIME.

Comme dans le courant de la préparation une portion plus ou moins grande d'oxyurée est décomposée, il est bon d'agir toujours en présence d'un excès de ce composé.

En particulier, on prend 105^g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 300^{cm}³ d'eau refroidie à -10° et l'on y ajoute peu à peu, et en agitant, dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, 300^{cm}³ d'une dissolution aqueuse également glacée, et contenant 120^g de cyanate de potassium. La réaction dégage une notable quantité de chaleur; il faut donc opérer lentement, et il est bon de s'arranger de façon que le mélange reste peu coloré et qu'il y nage toujours quelques cristaux de glace.

A cette dissolution d'oxyurée, on ajoute ensuite en une fois 110^g d'aldéhyde benzylïque et l'on agite. Le mélange devient laiteux, puis il se précipite des aiguilles cristallines qu'on essore. La précipitation peut d'ailleurs se poursuivre durant plusieurs jours, les cristaux formés enrobant une certaine quantité d'aldéhyde qui échappe transitoirement à la réaction.

On lave les cristaux essorés au benzène, puis on les fait cristalliser dans ce dissolvant; assez solubles à chaud, ils sont en effet très peu solubles dans le benzène froid (2^g par litre environ). On obtient finalement 120^g d'un composé blanc cristallisé en longues aiguilles et fondant

avec un commencement de décomposition à 124°: Le rendement est d'environ 72 pour 100 du rendement théorique calculé à partir de l'aldéhyde employée.

Ce composé est très soluble dans l'alcool bouillant : 10^{cm³} d'une solution alcoolique, saturée à 78°, en contiennent 58^g; la solubilité est beaucoup moindre à froid; dans 100^{cm³} d'une solution saturée à 13° il n'y en a plus que 5^g; il est soluble dans la pyridine, l'acétone, l'acide et l'éther acétiques, l'eau chaude, et à peu près insoluble dans l'eau froide et l'éther.

A l'analyse, ce corps se comporte comme ayant une composition correspondant à la formule C⁸H⁸O²N².

La réaction qui lui a donné naissance peut donc être représentée par l'équation :



Analyse :

I.	0 ^g , 2500	ont donné	0 ^g , 1175	H ² O	et	0 ^g , 5362	CO ² .
II.	0 ^g , 2450	»	0 ^g , 1155	H ² O	et	0 ^g , 5253	CO ² .
III.	0 ^g , 1374	»	21 ^{cm³}	N	à 21°	sous	751 ^{mm} .

Soit en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ² N ² .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
H.....	4,88	5,23	5,23	»
C.....	58,53	58,50	58,48	»
N.....	17,07	»	»	17,08

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

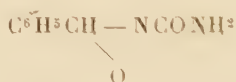
Acide employé.....	39 ^g , 42
Matière.....	1 ^g , 561
Abaissement.....	0°, 89

	Calculé.	Trouvé.
M.....	164	173

Comme ce composé dérive de l'oxyurée, dont la formule probable est, comme nous l'avons indiqué :



et que quelques propriétés caractéristiques des oxyurées, coloration par le perchlorure de fer, pouvoir réducteur accentué, etc. cessent de se retrouver en lui, je lui ai assigné la formule développée :



qui paraît s'accorder, comme on le verra, avec ses réactions; c'est une *benzalcarbamidoxime*.

REMARQUE I. — Cette réaction, théoriquement fort simple, est en réalité plus complexe; on trouve, en effet, qu'en employant des réactifs tout à fait purs les rendements deviennent peu satisfaisants, surtout dans le cas des aldéhydes anisique et cinnamique; en tout cas, ils sont fort irréguliers. Au contraire, en ajoutant une petite quantité d'acide azotique après l'aldéhyde, j'ai toujours eu de bons rendements.

Ayant voulu voir si d'autres acides ne produisaient pas un effet analogue, j'ai fait l'essai suivant : 14^g,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 100^{cm³} d'eau glacée ont été mélangés, avec les précautions indiquées, à 100^{cm³} d'eau glacée contenant 17^g de cyanate de potassium; puis le mélange a été réparti également entre quatre récipients contenant chacun 5^g de benzaldéhyde; on a ensuite ajouté immédiatement, à raison de 1^{cm³} à chacun, au deuxième de l'acide chlorhydrique, au troisième de l'acide azotique et au quatrième de l'acide acétique. Au bout de quelques heures on a essoré, séché et pesé les

précipités; on a eu :

1 ^{er}	$\frac{g}{4,5}$
2 ^e	3
3 ^e	.5
4 ^e	2

On voit d'après cela que l'acide azotique favorise la réaction, tandis que les autres acides semblent avoir une influence tout au moins désavantageuse.

REMARQUE II. — Comme la formation de l'oxyurée n'est pas, semble-t-il, instantanée à partir de ses éléments, on peut se demander s'il ne serait pas avantageux de n'ajouter l'aldéhyde qu'au bout de quelques heures dans le mélange refroidi. L'expérience a prouvé le contraire, ce qui s'explique par la décomposition sensible, même à froid, ou l'isomérisation de l'oxyurée en solution aqueuse.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LA BENZALCARBAMIDOXIME.

La benzalcarbamidoxime, qui fond à 124°, commence dès cette température à se décomposer avec émission de bulles gazeuses, et cette décomposition s'accélère rapidement quand la température s'élève. J'ai soumis ce corps aux conditions suivantes :

5^g ont été placés dans un matras et celui-ci plongé dans un bain de paraffine porté à 150°, il s'est fait une brusque décomposition avec émission d'un gaz formé en majeure partie d'anhydride carbonique précipitant l'eau de baryte; en même temps le contenu du matras se liquéfie presque entièrement; on extrait ce liquide à l'éther et la portion insoluble est reconnue comme formée de produits de destruction de l'urée, donnant la réaction du biuret avec une dissolution alcaline d'un sel de cuivre et contenant du carbonate d'ammoniaque.

La solution éthérée, séchée et évaporée sous basse

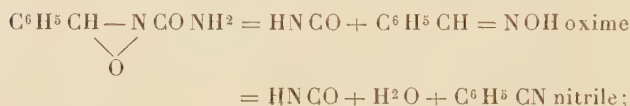
pression, donne à la distillation (sous 25^{mm} de mercure) 2^{cm³} d'un liquide passant entre 85° et 110°, et une deuxième portion (1^{cm³}) passant à 126°; ce dernier liquide s'est pris en masse par introduction d'un germe de benzaldoxime α et il est constitué par ce composé.

La première portion contient de l'oxime dont on se débarrasse en la précipitant par le gaz chlorhydrique; il reste un liquide qui passe à la distillation vers 87° sous 26^{mm} et qui est constitué par du benzonitrile, ainsi que le montre une cryoscopie.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide.....	16 ^g , 53	
Matière.....	0 ^g , 2295	
Abaissement.....	0°, 512	
	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	103	106

La réaction peut se représenter par l'équation :



quant à l'acide cyanique, il est détruit dans ces conditions et l'on n'obtient que les produits de sa décomposition.

ACTION DES RÉACTIFS.

Action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

10^g de benzalcarbamidoxime placés dans un matras sont additionnés de 50^{cm³} d'acide chlorhydrique à 23° B. et agités. La réaction est presque immédiate; il se produit une vive effervescence avec un dégagement tumultueux de gaz, en même temps que la température du mélange s'élève fortement; on refroidit le matras dans l'eau pour

éviter l'entraînement du nitrile formé, dont l'odeur est très perceptible. Au bout d'environ 2 minutes, la réaction est terminée; il se dépose un produit blanc qui est du chlorure d'ammonium.

On étend d'eau pour dissoudre le solide précipité et l'on extrait immédiatement à l'éther. La solution étherée, séchée sur le sulfate de soude sec, est débarrassée au bain-marie de l'éther, puis distillée; il passe alors, à 187° - 188° sous 760^{mm} ou à 72° sous 14^{mm} , un composé qui forme la presque totalité du résidu et qui est du *benzonitrile*.

J'ai cherché l'action d'une solution plus étendue de l'acide; cette action est la même, mais elle est plus lente et elle n'a lieu qu'à une température d'autant plus élevée que l'acide est plus étendu. Avec l'acide chlorhydrique à 23° B. étendu de son volume d'eau, la réaction a lieu à 40° ; en diluant trois fois, il faut atteindre 90° , la réaction a été alors très régulière; aussi me suis-je adressé à ce cas pour reconnaître la nature des produits gazeux qui prennent naissance.

Examen des gaz. — J'ai reconnu d'abord qu'il ne se dégageait pas de quantités sérieuses de gaz non absorbable par la potasse; 8^g de benzalcarbadoxime, placés dans un ballon avec 60^{cm^3} d'eau et 20^{cm^3} d'acide chlorhydrique, et chauffés au bain-marie, l'appareil étant rempli d'anhydride carbonique, n'ont donné après la fin de la réaction que 6^{cm^3} d'un gaz non absorbable par les alcalis et qui paraît être en grande partie de l'air resté dans l'appareil producteur de gaz carbonique. D'ailleurs, les gaz absorbés sont de l'anhydride carbonique et un peu de gaz chlorhydrique, comme le montrent les réactions des solutions absorbantes.

J'ai cherché ensuite la quantité de gaz carbonique dégagé et pour cela j'ai fait l'expérience suivante :

3^g, 14 de benzalcarbamidoxime ont été placés dans un

matras muni d'un bouchon à trois trous par lesquels passaient :

1° Un tube plongeant jusqu'au fond et amenant de l'air purgé de gaz carbonique;

2° Un tube à brome permettant de verser l'acide chlorhydrique;

3° Un tube de sortie venant déboucher successivement :

α. Dans un tube de Liebig rempli d'eau et destiné à absorber l'acide chlorhydrique (1) entraîné;

β. Puis dans un appareil desséchant à ponce sulfurique;

γ. Enfin dans un tube de Liebig rempli d'une solution concentrée de potasse, suivi d'un tube à chaux sodée semblable à l'appareil employé dans l'analyse organique élémentaire.

On a versé l'acide sur le dérivé et, en chauffant, la réaction s'est poursuivie d'une façon régulière. A la fin, on a fait passer pendant 3 heures un courant d'air pour chasser l'anhydride carbonique et l'on a pesé les tubes absorbants (γ) qui ont présenté une augmentation de poids de 0^g,674, soit 27,2 pour 100 d'anhydride carbonique.

L'équation



demanderait 26,8 pour 100.

Examen du précipité solide. — Le corps blanc cristallisé qui précipite dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool

(1) Je me suis assuré que tout l'acide était absorbé en employant, au lieu d'eau, une dissolution azotique d'azotate d'argent; les résultats ont été identiques; j'ai constaté que la quantité d'acide chlorhydrique entraîné en même temps que le gaz carbonique est toujours très faible.

et l'éther; il a les réactions du chlorure d'ammonium; on l'a identifié en outre en dosant le chlore qu'il contient.

Dosage du chlore. — Le dosage a été fait en employant la méthode au sulfocyanate; la dissolution d'azotate d'argent employée est une solution normale.

0^g, 2590 correspondent à 4^{cm³}, 832 de la solution.

	Calculé.	Trouvé.
Cl pour 100.....	66,2	66,1

Examen du liquide extrait à l'éther. — Le liquide qui passe à 187°-188° est un composé incolore, mobile, possédant une odeur très forte et piquante d'amandes amères, différente de l'odeur fruitée de la benzaldéhyde. Soumis à l'analyse, il m'a donné des résultats correspondant à la composition du benzonitrile.

Dosage d'azote. — 0^g, 2107 donnent 24^{cm³}, 8 d'azote à 21° sous 762^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁵ N.	Trouvé.
N.....	13,56	13,35

Pour achever de l'identifier, je l'ai saponifié à chaud avec de la potasse à 15 pour 100, il s'est produit un dégagement abondant d'ammoniaque, et j'ai finalement obtenu en acidulant des cristaux blancs d'acide benzoïque fondant à 121° et donnant avec le chlorure ferrique en solution ammoniacale un précipité rose chair caractérisé; j'ai en outre, en en faisant la combustion, obtenu des résultats concordant avec la composition de l'acide benzoïque. (C pour 100 trouvé 68,31, calculé 68,86 et H pour 100 trouvé 5,23, calculé 4,92.)

Le rendement en nitrile est d'ailleurs presque théorique; de plus on obtient de cette façon du benzonitrile presque pur.

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

10^g de benzalcarbamidoxime mis à dissoudre dans 200^{cm}³ d'alcool à 96° ont été saturés par du gaz chlorhydrique sec. Il s'est formé dès les premiers moments un précipité qui a lentement augmenté et qui, essoré, a été reconnu comme étant du *chlorure d'ammonium*; il en a les propriétés chimiques, et l'on a achevé son identification en dosant le chlore qu'il contenait.

Dosage de chlore. — Le dosage a été fait par le procédé au sulfoçyanate :

0^g,2583 correspondent à 4^{cm}³,79 de la solution d'argent normale.

	Calculé.	Trouvé.
Cl pour 100.....	66,2	65,8

Le liquide qui a été séparé est alors évaporé au bain-marie, en opérant sous basse pression à une température du bain ne dépassant pas 60° jusqu'à dépôt de cristaux.

On ajoute alors un excès d'éther et il se précipite un corps blanc cristallisé en prismes très réfringents. Ce corps se décompose avec une vive émission de gaz à 125°-126° en donnant un liquide qui se concrète ensuite et qui fond à son tour à 128°.

Ce composé n'a pu être obtenu à l'état de pureté; il perd en effet facilement de l'acide chlorhydrique et d'autant plus que la température est plus élevée; aussi sa préparation l'a-t-elle livré déjà un peu décomposé. C'est un chlorhydrate de benzamide, qui paraît identique à celui préparé antérieurement par Dessaignes (1) et auquel la formule



(1) DESSAIGNES, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 3^e série, t. XXXIV, 1852, p. 147.

avait été donnée, bien que les analyses eussent toujours présenté un déficit de chlore.

Pinner et Klein (1) l'ont également préparé par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de benzonitrile et d'acide acétique étendu. Ils ont également trouvé à l'analyse trop peu de chlore (21,34 pour 100 au lieu de 22,56).

Le composé que j'ai analysé m'a donné des résultats encore plus mauvais.

Dosage de chlore. — Le dosage a été fait par la méthode au sulfocyanate.

I. 0^g, 2578 correspondent à 1^{cm}³, 489 de liqueur argentique
 II. 0^g, 2526 » 1^{cm}³, 46 » »

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁸ ON Cl.	Trouvé.	
		I.	II.
Cl.....	22,56	20,55	20,42

Vingt-quatre heures après, le même corps a été encore analysé :

Dosage de chlore. — 0^g, 1973 correspondent à 1^{cm}³, 425 de liqueur argentique.

D'où en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	22,56	20,24

Il y a donc perte continuelle d'acide chlorhydrique. Pour identifier ce corps on a mis en liberté la benzamide.

PRÉPARATION DE LA BENZAMIDE. — Une certaine quantité de chlorhydrate dissous dans l'eau a été neutralisée par la soude en présence de phtaléine ; le mélange a été ensuite extrait à l'éther. La solution étherée, séchée sur du sul-

(1) PINNER et KLEIN, *Ber.*, t. XI, 1878, p. 10.

fate de soude, a été lentement évaporée, et a abandonné un corps blanc bien cristallisé et fondant à 128°; c'est la *benzamide*.

Ce corps a été analysé après cristallisation dans le benzène.

Analyse :

- I. 0^g, 2388 ont donné 0^g, 1280 H²O et 0^g, 6057 CO²
 II. 0^g, 2479 » 24^{cm}³, 9 d'azote à 18° sous 765^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé. pour C ⁶ H ⁵ ON.	Trouvé.	
		I.	II.
H	5,78	5,95	»
C	69,42	69,18	»
N	11,57	»	11,60

Ces résultats montrent que la réaction a eu lieu suivant l'équation

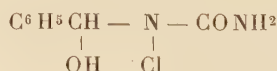


Les rendements obtenus sont fort bons.

Dans l'alcool absolu, les résultats ne présentent aucune particularité, tout se passe comme dans l'alcool à 96°.

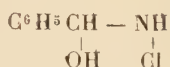
REMARQUE. — Ces résultats sont faciles à expliquer en s'appuyant sur la formule développée donnée à ce genre de composé.

On peut admettre que, dans une première phase, il y a fixation d'acide chlorhydrique sur l'oxygène, d'une façon analogue à ce qui se passe pour les oxydes d'éthylène, pour donner le composé de formule :



en même temps le groupement amidé est saponifié et l'on obtient; après départ d'anhydride carbonique, le com-

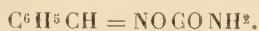
posé



qui est le chlorure peu stable de l'amide, lequel par départ d'acide chlorhydrique donne l'amide elle-même :



Dans tous les cas, la formation du chlorure d'amide par l'action de l'acide chlorhydrique rend peu plausible l'hypothèse que le dérivé serait de la forme :



ACTIONS RÉDUCTRICES.

On ne pouvait songer à soumettre le dérivé à des mélanges réducteurs alcalins, à cause de l'action presque immédiate que, comme nous le verrons plus loin, produisent sur lui les alcalis.

Je me suis d'abord adressé aux réducteurs acides, poudre de zinc et acide acétique, puis chlorhydrique, qui ne m'ont donné que des résultats incertains ou nuls. J'ai alors songé aux réducteurs agissant en solution neutre et en particulier à l'amalgame d'aluminium.

3^e d'aluminium en feuilles, découpés après laminage en minces lanières (¹), ont été d'abord décapés à l'éther, puis avec une solution de potasse à 10 pour 100 jusqu'à dégagement gazeux notable, ensuite bien lavés à l'eau. Le métal est alors amalgamé à froid par une solution de chlorure mercurique à 1 pour 100 environ. Le premier dépôt de mercure est généralement de couleur noirâtre et pulvérulent et l'amalgame formé est peu actif; aussi est-il bon de repasser une deuxième fois le métal dans la po-

(¹) Il est bon d'essayer préalablement le métal, car, suivant les échantillons, on obtient des résultats assez variables.

tasse puis dans le chlorure et de recommencer cette opération jusqu'à ce que l'on obtienne des feuilles à surface bien brillante. On lave rapidement les fragments métalliques et on les recouvre d'une solution de 10^g de benzal-carbamidoxime dans 200^{cm}³ d'alcool.

Le matras contenant le mélange est gardé 48 heures à 18°; la réaction se produit très lentement avec un faible dégagement gazeux et formation de flocons grisâtres d'alumine. Au bout de ce temps, le mélange, qui dégageait une forte odeur ammoniacale, a été essoré; le résidu d'alumine fut repris par un peu d'alcool bouillant qui fut réuni au liquide essoré; celui-ci a été ensuite évaporé sous basse pression au bain-marie à une température inférieure à 70°; il est finalement resté un composé blanc qui a été cristallisé dans le benzène bouillant, en aiguilles fondant à 145°-146°.

Le rendement a d'ailleurs été faible (1^g,5 environ). Quant à l'alcool distillé, il sentait une forte odeur d'ammoniaque.

Le composé solide a été reconnu identique à la benzylurée déjà préparée par Cannizzaro (¹), par action du chlorure de benzylamine sur le cyanate de potassium alcoolique. Pour achever de l'identifier, je l'ai soumis à l'analyse.

Analyse :

I. 0^g,2141 donnent 0^g,1331 H²O et 0^g,4976 CO²

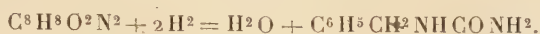
II. 0^g,1700 » 27^{cm}³,5 d'azote à 19° sous 753^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ ON ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H	6,67	6,91	»
C	64,00	63,39	»
N	18,66	»	18,79

(¹) CANNIZZARO, *Ber.*, t. IV, 1871, p. 412.

La réaction qui lui a donné naissance est représentée par l'équation suivante :

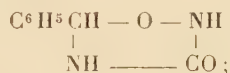


En même temps il peut y avoir destruction du composé pour donner de l'ammoniaque et des amines dont on perçoit l'odeur.

REMARQUE. — La production de benzylurée en présence d'amalgame d'aluminium, réactif peu susceptible de produire des isomérisations, semble indiquer que dans le dérivé primitif il doit se trouver une chaîne



et par suite la seule formule qui puisse être admise pour le dérivé de condensation est celle qui a été proposée ou :



mais, dans ce dernier cas, la formation du chlorure d'amide serait difficilement explicable.

On aurait peut-être pu conclure à une formule :



mais, outre l'impossibilité de concilier cette formule avec les réactions que produit l'acide chlorhydrique, nous devrions nous trouver en présence d'un corps jouissant de fortes propriétés réductrices, comme en possède l'oxyurée elle-même; or tel n'est pas le cas. En particulier la liqueur de Fehling qui agit à froid sur les oxyurées ne donne rien à la température ordinaire sur le dérivé benzylique. De même le chlorure ferrique, qui présentait des colorations si nettes avec les oxyurées, ne donne rien avec ce dérivé.

ACTION DES BASES.

J'ai étudié particulièrement l'action de la potasse en solution aqueuse et alcoolique, puis accessoirement l'action de la soude, de l'éthylate de sodium et de la baryte. Dans tous les cas le résultat de l'action a été le même.

(α) Action de la potasse en solution aqueuse.

3^g de potasse pure ont été dissous dans 100^{cm³} d'eau et l'on y a ajouté 8^g de benzalcarbamidoxime. Le mélange, resté pendant 36 heures en contact à 18°, s'est transformé peu à peu. La carbamidoxime en suspension s'est liquéfiée et, lorsque la transformation a été totale, le mélange fut extrait à l'éther de façon à dissoudre la portion huileuse résultante.

La solution éthérée, séchée sur le sulfate de soude, fut évaporée à froid dans un courant d'air; il est resté une huile soluble dans l'éther et le benzène (1). Sa solution éthérée donne, sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, un précipité blanc cristallin qui, séché, a été reconnu être du *chlorhydrate de benzaldoxime* β, grâce à un dosage de chlore.

Dosage de chlore. — 0^g,2134 correspondent à 1^{cm³},357 de liqueur normale argentique.

D'où en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Cl.....	22,54	22,57

L'huile obtenue est de la benzaldoxime α qu'on a achevé d'identifier en la faisant distiller; on obtient un liquide

(1) Dans une expérience isolée, j'ai obtenu à côté de cette huile un composé cristallisé fondant assez mal vers 120°. Des résultats d'un examen trop superficiel, j'avais conclu que c'était de la β-benzaldoxime; en réalité c'était probablement un peu de composé primitif inaltéré (voir *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 434 et 616).

qui passe de 118° - 120° sous 14^{mm} - 15^{mm} et qui cristallise sous l'action d'un refroidissement énergique, en un solide fondant vers 30° , soluble dans le benzène et donnant un précipité avec une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu.

Les eaux mères, après extraction à l'éther, ont donné avec le chlorure ferrique et une dissolution de chlorhydrate d'hydroxylamine une forte coloration bleue, ce qui indiquait la présence de cyanate de potassium.

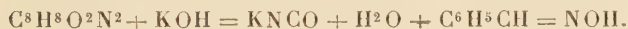
Pour l'isoler, on a précipité d'abord les carbonates, résultant de l'hydrolyse du cyanate, par l'azotate de baryum; on a filtré, et le liquide filtré a laissé déposer, par addition d'azotate de plomb, un précipité blanc cristallisé en aiguilles feutrées, qui est du cyanate de plomb ainsi que l'a montré l'analyse.

Dosage de plomb. — $0^{\text{g}},7305$ traités par H^2SO^4 ont donné $0^{\text{g}},7545$ PbSO^4 .

D'où, en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
Pb	71,11	70,54

La réaction a donc dû se produire suivant l'équation :



REMARQUE. — L'expérience a été reprise en présence d'un fort excès de potasse; on a placé 8^{g} de benzalcarbamidoxime dans 100^{cm^3} de potasse à 20 pour 100; la réaction a duré une demi-heure environ, tout étant alors dissous.

Le produit de la réaction a été ensuite saturé par un courant de gaz carbonique et il s'est séparé une huile, qui fut extraite à l'éther et qui, en solution dans ce réactif, a donné, sous l'action de l'acide chlorhydrique sec, des paillettes de chlorhydrate de benzaldoxime β fondant vers 60° ; quant à l'huile, elle distille vers 125° sous 20^{mm} de pression; c'est donc de la benzaldoxime α .

β. *Action de la potasse en solution alcoolique.*

Les résultats trouvés en opérant dans l'alcool ordinaire à 96° ou dans de l'alcool presque absolu à 99°, 5 ont été identiques; j'ai donc généralement opéré avec l'alcool à 96°.

A une dissolution de 3^g de potasse dans 80^{cm³} d'alcool, on a mêlé à 30° 150^{cm³} d'alcool ayant dissous 9^g de benzal-carbamidoxime. Il s'est produit immédiatement un trouble, puis un dépôt blanc qu'on a essoré au bout d'une heure. La solution filtrée a été évaporée sous pression réduite à une température inférieure à 60°, il est resté une huile qui, reprise par l'éther, a donné, sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, un précipité de *chlorhydrate de benzaldoxime* β fondant vers 60°.

Cette huile donne, par l'éthylate de sodium en solution dans l'alcool absolu, un précipité cristallin qui reste facilement en sursaturation. On a donc de la *benzaldoxime* α. Presque toute l'huile a d'ailleurs pu distiller à 125°, sous 20^{mm} et le liquide recueilli a en outre cristallisé sous l'influence d'un germe en un solide fondant vers 30°.

Pour achever d'identifier ce corps on l'a, en outre, soumis à l'analyse :

Dosage d'azote. — 0^g, 2981 donnent 29^{cm³}, 8 d'azote à 21° sous 762^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁷ ON.	Trouvé.
N	11,45	11,34

Le solide blanc séparé par essorage a été immédiatement séché à l'étuve. Il est très soluble dans l'eau et donne, avec les dissolutions mélangées de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure ferrique, la coloration bleue de l'oxyurée. C'est donc du *cyanate de potassium*.

Il a été identifié, en outre, par l'analyse :

Dosage de potassium. — 0^g,5784 donnent par l'acide chlorhydrique 0^g,5314 KCl.

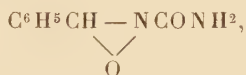
D'où, en centièmes :

	Calculé pour KNCO.	Trouvé.
K	48,22	48,21

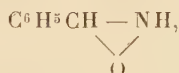
On a achevé l'identification de ce sel en le transformant en urée par la méthode de Wöhler.

De ces expériences, il faut conclure que la réaction doit en solution alcoolique être représentée par la même équation qu'en solution aqueuse.

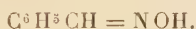
REMARQUE. — Si l'on admet pour la benzalcarbami-doxime la formule que nous lui avons attribuée :



il semblerait que le composé mis en liberté par la potasse en même temps que l'acide cyanique dût avoir la formule :



formule proposée pour la benzaldoxime β . Or, j'ai toujours eu dans cette préparation de la benzaldoxime α , à laquelle on attribue généralement la formule :



Il faut donc admettre ou que la réaction est plus compliquée qu'il ne semblait dès l'abord, ou que dans le courant de la réaction il s'est fait une isomérisation.

Dans ce dernier cas quel en eût été le facteur?

On sait que les bases ne produisent aucun changement isomérique dans les oximes et que seuls les acides sont des facteurs de transformation; il était donc peu vraisemblable

a priori que la base elle-même eût été la cause d'un tel changement.

On pouvait, au contraire, soupçonner, bien qu'avec peu de vraisemblance, soit le cyanate formé, soit le carbonate qui pouvait souiller la base ou prendre naissance par hydrolyse du cyanate.

Il me paraît que le carbonate doit être mis hors de cause, et qu'en tout cas, s'il y a isomérisation, elle doit être extrêmement rapide, le simple mélange des solutions alcooliques de carbamidoxime et de potasse donnant *immédiatement* lieu à un précipité de cyanate et à formation d'oxime.

Quoi qu'il en soit, si un produit susceptible de provoquer une transformation se trouvait parmi les corps réagissants, on pouvait, en modifiant la nature de la base, espérer voir disparaître ou s'atténuer cette action. J'ai donc essayé d'autres bases sur la benzalcarbamidoxime.

γ. Action de la soude alcoolique.

13^g de benzalcarbamidoxime dissous dans 200^{cm³} d'alcool à 96° ont été additionnés de 50^{cm³} d'alcool à 96° ayant dissous 1^g,8 de sodium. Il s'est fait un précipité que l'on a essoré; c'est du cyanate de sodium. Le liquide, évaporé à basse température, a laissé une huile jaune claire, soluble dans la potasse, d'où l'a précipitée l'anhydride carbonique, soluble dans l'éther, en donnant une dissolution d'où l'acide chlorhydrique gazeux précipite à l'état cristallisé du chlorhydrate de benzaldoxime β fondant vers 65°. Enfin cette huile distille à 121° sous 16^{mm}, c'est de la *benzaldoxime α*.

δ. Action de l'éthylate de sodium.

Le mode opératoire a été le même que précédemment, sauf que l'on a opéré dans l'alcool absolu. Il s'est formé

assez lentement un précipité de cyanate de soude qu'on a identifié par l'analyse et l'on a eu, après évaporation de l'alcool, de la benzaldoxime α , se concrétant sous l'influence d'un germe en cristaux fondant vers 33° qui furent analysés.

Dosage d'azote. — $0^{\text{g}},2644$ donnent $26^{\text{cm}^3},6$ d'azote à 15° sous 763^{mm} .

D'où, en centièmes :

	Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^7\text{ON}$.	Trouvé.
N.....	11,57	11,71

On peut donc conclure de ces expériences que le carbonate qui pouvait souiller les bases employées n'a pas d'influence dans la réaction.

Pour achever de le montrer, j'ai également employé la baryte.

ε. Action de la baryte en solution aqueuse.

Une dissolution de $9^{\text{g}},5$ de baryte dans l'eau, complètement débarrassée de carbonate de baryum, a été additionnée de $8^{\text{g}},5$ de carbamidoxime.

Au bout de 10 jours de repos à 27° on a extrait à l'éther la liqueur qui contenait d'ailleurs peu de carbonate. Après évaporation de l'éther, on a eu de la benzaldoxime α . Pour l'eau mère, elle contenait du cyanate de baryum donnant une coloration bleue avec les dissolutions mélangées de chlorure ferrique et de chlorhydrate d'hydroxylamine et de plus s'hydrolysant dans l'eau en ammoniacque et carbonate de baryum.

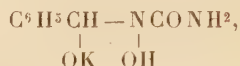
D'après les résultats de ces multiples essais, une isomérisation paraît fort peu vraisemblable; il nous faut donc admettre un processus plus compliqué qu'il ne semblait dès l'abord.

On peut supposer, en particulier, que, dans un premier

stade de réaction, la potasse porte son action sur l'oxygène du groupement $\text{CH} - \text{N}$ de façon à donner naissance à un



composé :



et que ce composé peu stable se détruit immédiatement en donnant l'oxime, de l'eau et du cyanate de potassium. Cette interprétation serait en quelques points analogue à celle qui nous a permis d'expliquer l'action de l'acide chlorhydrique. D'ailleurs, la formation d'un corps de formule $\text{C}^6\text{H}_5 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{N}$, qui s'obtient, comme on le verra

plus tard, sous l'action de la potasse sur la salicylalcarbamidoxime, paraît militer en faveur de cette hypothèse.

Il est à remarquer que cette complication de réaction n'a plus lieu, quand, au lieu du groupement CONH^2 , on a dans la molécule un groupement CONHC^6H_5 , l'action de la potasse amène simplement un départ d'isocyanate de phényle et l'on tombe sur les oximes β ou α suivant les corps d'où l'on était parti.

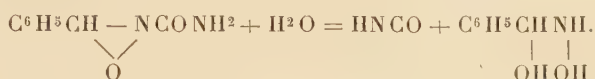
CHAPITRE II.

Action de l'eau sur la benzalcarbamidoxime.

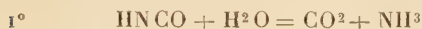
La benzalcarbamidoxime est à peu près insoluble dans l'eau froide : au contraire, l'eau bouillante la dissout assez abondamment; j'avais remarqué qu'une cristallisation, faite en s'appuyant sur cette propriété, tout en fournissant d'assez belles aiguilles, donnait toujours un corps odorant même en partant d'un produit pur et inodore. Il fallait donc en conclure que la carbamidoxime, composé qui, à l'état pur, est absolument inodore, avait subi un commen-

cement de décomposition, qui s'accroissait en opérant en solutions plus concentrées. J'ai recherché la nature de cette décomposition en opérant avec des solutions aqueuses assez concentrées à 100°, 120° et au-dessus de 150° et des durées de chauffage variables. Dans tous les cas j'ai obtenu les mêmes composés en proportions variables suivant la température : benzonitrile, benzaldoxime α , benzamide et urée; de plus on observait un dégagement d'anhydride carbonique.

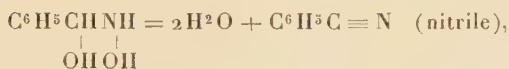
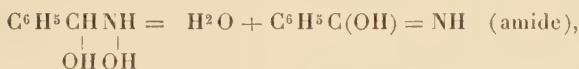
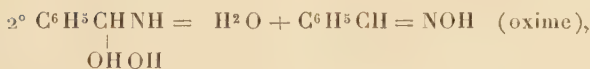
Ces résultats peuvent s'expliquer par une scission préliminaire du composé suivant l'équation



Ces deux produits peu stables se décomposant immédiatement suivant les conditions de l'opération :



et



ces deux derniers composés n'apparaissant en quantité notable qu'à une température supérieure à 100°.

1° ACTION DE L'EAU A 100°.

Première expérience. — 5^g de benzalcarbamidoxime placés dans 40^{cm}³ d'eau ont été soumis à l'ébullition pendant 45 minutes; la solution a été ensuite extraite à l'éther,

puis la liqueur éthérée, séchée sur le sulfate de soude, a été évaporée au bain-marie.

Il est resté un liquide sirupeux qu'on a distillé dans le vide sous 16^{mm}-17^{mm}.

Il est passé, d'abord quelques gouttes de liquide de 96° à 110°, puis la majeure partie jusqu'à 127° avec prédominance dans les environs de 120°.

Cette dernière portion s'est concrétée par addition d'un germe, en formant des cristaux fondant dans les environs de 30° qui sont constitués par de la benzaldoxime α . Quant à la première portion distillant avant 110°, c'est principalement du benzonitrile, ainsi que le montre la saponification par l'acide chlorhydrique alcoolique : on a obtenu alors un liquide sentant fortement le benzoate d'éthyle et il s'est déposé du chlorure d'ammonium identifié par un dosage de chlore (Cl pour 100 : calculé, 66,26 ; trouvé, 66,77).

Quant à la solution aqueuse, on l'a évaporée à siccité et le résidu fut repris par l'alcool chaud ; il s'est déposé par refroidissement de ce dissolvant des prismes fondant à 131° solubles dans l'eau et donnant avec l'acide azotique concentré un précipité blanc ; c'est de l'urée, ainsi que le montre l'analyse (N pour 100 : trouvé, 45,6 ; calculé, 46,67).

On a donc obtenu dans ce cas surtout de l'oxime, très peu de nitrile et l'on n'a pas constaté d'amide.

Deuxième expérience. — On a repris l'action de l'eau, mais en soumettant les produits à une ébullition prolongée. 20^g de matière ont été maintenus dans l'eau bouillante pendant 3 heures et demie. Après refroidissement, le liquide a été extrait à l'éther, et la solution éthérée, séchée sur du sulfate de soude, a été évaporée au bain-marie, puis soumise à la distillation sous une pression de 14^{mm}.

Il a passé : 1^{cm³} de liquide jusqu'à 96°, 1^{cm³} de 96° à 118° ; enfin la majeure partie du liquide a distillé à une tempé-

rature voisine de 120° et finalement, bien que la température du bain de paraffine dans lequel se faisait la distillation eût été portée jusqu'à 170° , il est resté sans distiller quelques centigrammes d'un liquide qui, par refroidissement, s'est pris en une masse cristalline.

La portion principale, passant vers 120° , s'est concrétée sous l'influence d'un germe en formant des cristaux fondant vers 30° . C'est de la *benzaldoxime* α , ainsi que le montre une cryoscopie faite dans l'acide acétique (poids moléculaire : trouvé, 122 ; calculé, 121), de plus une solution étherée de ce corps donne, sous l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, un précipité blanc de chlorhydrate fondant vers 64° et très déliquescent.

Les premières portions contiennent surtout du *benzonitrile*, ainsi que le montre une cryoscopie faite dans l'acide acétique (poids moléculaire : trouvé, 108 ; calculé, 103). Après avoir précipité la presque totalité de l'oxime qui souillait ce corps en saturant sa solution étherée d'acide chlorhydrique, on l'a placé, après avoir chassé l'éther, en solution alcoolique et on l'a saponifié par l'acide chlorhydrique ; le produit obtenu, après distillation, a abandonné un précipité de chlorure d'ammonium, qui fut caractérisé par ses réactions. Le liquide séparé exhalait une forte odeur de benzoate d'éthyle ; on a saponifié ce liquide à la potasse alcoolique ; il s'est alors formé un précipité qu'on a dissous dans l'eau et cette dissolution acidifiée et extraite à l'éther a abandonné à ce dissolvant des cristaux d'acide benzoïque fondant vers 118° avec une odeur caractéristique de benjoin.

Quant à la masse solide restée dans le flacon à distiller, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et le benzène chaud, peu dans l'éther et le benzène froid ; une extraction au benzène chaud l'a livrée en paillettes fondant à 124° ; par action de la soude aqueuse, ce composé se dissout avec dégagement d'ammoniaque et il reste une dis-

solution d'où, en acidulant, précipitent quelques cristaux d'ailleurs impurs.

La trop petite quantité que j'avais de ce composé ne m'a pas permis d'élucider plus complètement sa nature, mais, par analogie avec ce qui se passe à des températures plus élevées, je le regarde comme étant de la *benzamide*.

La couche aqueuse lentement évaporée a donné un produit qui, repris par l'alcool chaud, a déposé des prismes compacts fondant à 131° avec décomposition : c'est de l'urée.

On voit donc que, dans cette expérience, on a pu constater surtout la formation d'oxime mélangée d'un peu de nitrile et peut-être d'une petite quantité de benzamide.

2° ACTION DE L'EAU A 120° .

Première expérience. — L'expérience a porté sur 7^{g} de benzalcarbamidoxime et 30^{cm^3} d'eau qui ont été chauffés en tube scellé 3 heures 30 minutes, de 110° à 120° .

A l'ouverture du tube il s'est dégagé un gaz qui troublait l'eau de chaux et était constitué par de l'anhydride carbonique ; il n'a d'ailleurs pas été possible de percevoir l'odeur d'ammoniaque.

Le liquide a été traité comme précédemment et l'on a recueilli passant sous 14^{mm} :

1° 1^{cm^3} au-dessous de 96° , formé de *benzonitrile* souillé d'oxime et identifié par saponification à l'acide chlorhydrique, après s'être toutefois débarrassé de la majeure partie de l'oxime sous forme de chlorhydrate ;

2° 1^{cm^3} , 3 de 115° à 125° avec prédominance à 118° , formé de *benzaldoxime- α* se concrétant par un germe en formant des cristaux fondant vers 30° . On l'a identifié par une cryoscopie dans l'acide acétique (poids moléculaire trouvé : 120 ; calculé : 121) ;

3° Environ la moitié du liquide soumis à la distillation

est restée sans distiller, même en élevant la température du bain de paraffine dans lequel était plongé le ballon à distillation à 160° , puis par refroidissement s'est prise en masse; celle-ci, extraite au benzène chaud, a donné des paillettes blanches fondant à 126° - 127° , peu solubles dans l'eau et l'éther; c'est de la *benzamide*, qui fut identifiée par une cryoscopie dans l'acide acétique (poids moléculaire trouvé : 127; calculé : 121), un dosage d'azote (azote pour 100 trouvé : 11,81; calculé : 11,57) et la saponification opérée par la soude alcoolique.

La couche aqueuse, évaporée, a donné un précipité d'urée fondant à 132° qui fut identifiée en dosant l'azote qu'elle contenait (azote pour 100 trouvé : 46,84; calculé : 46,67).

On a donc eu dans cette expérience les mêmes produits qu'à 100° , mais avec augmentation de la quantité de benzamide aux dépens de l'oxime.

Deuxième expérience. — 21^g de matière et 90^{cm³} d'eau ont été chauffés durant 8 heures en tubes scellés, à 120° - 130° .

Les traitements ont été les mêmes que précédemment. L'on a obtenu, passant sous 14^{mm} :

1^o 3^{cm³} de liquide au-dessous de 100° , formés d'un mélange de nitrile et d'oxime; on s'est débarrassé de cette dernière en la précipitant de la solution étherée sous forme de chlorhydrate; après neutralisation et évaporation de l'éther, il a passé vers 100° sous 15^{mm} un mélange de benzonitrile et de benzaldéhyde (donnant une phénylhydrazoë), le benzonitrile dominant d'ailleurs (azote pour 100 trouvé dans le mélange : 11,28; cryoscopie dans l'acide acétique, poids moléculaire trouvé : 109). Une saponification par la soude a fourni de l'ammoniaque et du benzoate de sodium. La présence d'aldéhyde doit probablement être attribuée aux opérations effectuées pour séparer les composants du mélange.

2° 1^{cm³} de 100° à 115°, mélange contenant surtout de l'oxime.

3° 2^{cm³}, 5 à 118° formés de benzaldoxime α , fondant vers 30°, identifiée par une cryoscopie dans l'acide acétique (poids moléculaire trouvé : 119; calculé : 121).

Enfin il est resté la moitié du liquide à distiller, qui, après extraction par le benzène chaud, a été reconnu comme étant de la benzamide fondant à 128° et identifiée par une saponification et un dosage d'azote (azote pour 100 trouvé : 11,65; calculé : 11,57).

La couche aqueuse a fourni de l'urée fondant à 132° et identifiée par un dosage d'azote (azote pour 100 trouvé : 45,44; calculé : 46,67) et un peu de produits de décomposition donnant la réaction du biuret.

On a donc eu à 120° les mêmes résultats, quelle que soit la durée de la chauffe des tubes scellés.

3° ACTION DE L'EAU AU-DESSUS DE 160°.

L'expérience a porté sur 7^g de matière et 30^{cm³} d'eau chauffés durant 2 heures 30 minutes à une température allant de 160° à 220°.

Les traitements ont été les mêmes que précédemment; on a eu, passant sous 13^{mm} :

1° 1^{cm³} au-dessous de 90°, formé de benzonitrile souillé d'oxime (azote pour 100 trouvé : 12,05) donnant naissance, en le saponifiant à la potasse, à de l'ammoniaque et à du benzoate de potasse, qui fut ensuite transformé en acide benzoïque fondant à 120°.

2° 1^{cm³}, 5 à 118°, se concrétant sous l'action d'un germe et fondant vers 30°; c'est de la benzaldoxime α , ainsi que le montre une cryoscopie faite dans l'acide acétique (poids moléculaire trouvé : 125; calculé : 121).

Enfin il est resté la moitié du produit soumis à la distillation, qui s'est ensuite reprise en masse; celle-ci,

épuisée au benzène bouillant, a laissé des paillettes blanches de benzamide fondant à 127° qui furent identifiées par un dosage d'azote (azote pour 100 trouvé : 11,55; calculé : 11,57) et en les saponifiant par la soude aqueuse. Quant à la solution aqueuse, évaporée et reprise par l'alcool chaud, elle a fourni un composé qui, recristallisé dans l'acétone, fond à 131° - 132° ; c'est de l'urée.

On voit donc que dans cette expérience les résultats sont toujours les mêmes, mais encore plus accentués par la diminution de la quantité d'oxime, plus ou moins décomposée à cette température.

CHAPITRE III.

Préparation des dérivés nitrés de la benzalcarbamidoxime.

L'acide azotique concentré porté à une température ne dépassant pas 35° dissout jusqu'à 10 pour 100 de son poids de benzalcarbamidoxime *sans réagir*, au moins immédiatement, *sur ce corps*. Soumise à un refroidissement énergique, cette dissolution abandonne le corps qu'elle contenait, son pouvoir dissolvant n'étant plus que de 2,5 pour 100 à -10° . Les cristaux qu'on obtient ainsi fondent à 124° et sont formés de benzalcarbamidoxime inaltérée, ainsi que le montre l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,2119 donnent 31^{cm}³,9 d'azote à 17° sous 755^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ² N ² .	Trouvé.
N	17,97	17,24

Si l'on élève la température d'une dissolution azotique de carbamidoxime, on observe une réaction qui se déclare dès 40° - 50° et se manifeste par une effervescence qui ne tarde pas à devenir tumultueuse; les produits de la réac-

tion sont, comme dans l'attaque à l'acide chlorhydrique, du benzonitrile distillant après dessiccation à 74° sous 14^{mm} et un sel d'ammoniaque.

La même réaction se produit également quand on abandonne longtemps à une température de 20° la dissolution azotique faite à froid.

Désirant étudier les conditions dans lesquelles peut s'accomplir la nitration de la benzalcarbamidoxime, je me suis adressé pour l'opérer à une dissolution de ce composé dans un déshydratant et particulièrement dans l'acide sulfurique. J'ai préalablement fait l'étude de ce réactif agissant seul.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Quand on jette quelques cristaux de benzalcarbamidoxime dans l'acide sulfurique à 66° B., pris à la température ordinaire, il se fait une brusque réaction avec dégagement de vapeurs blanches, exhalant une forte odeur d'amandes amères.

Pour obtenir une réaction moins vive on a opéré à froid ; on a projeté peu à peu dans 100^{cm^3} d'acide sulfurique, maintenu à -10° et agité continuellement, 6^g de benzalcarbamidoxime aussi pure que possible. Le composé s'est dissous sans coloration sensible, ni formation de vapeurs.

Après dissolution, on peut laisser la température du mélange s'élever jusqu'à 20° sans qu'il y ait réaction et, si alors on projette sur la glace, il se fait une précipitation du composé primitif fondant à 124° ; on a donc eu simple dissolution.

Si on laisse au contraire la température de la dissolution s'élever au-dessus de 20° , il ne tarde pas à se produire une forte réaction; le mélange jaunit un peu et, après traitement par la glace et neutralisation au bicarbonate, on trouve qu'il s'est formé un sel d'ammoniaque et divers

produits solubles dans l'éther parmi lesquels on trouve de la benzaldoxime- α , distillant à 114°-115° sous 10^{mm}-12^{mm} et se concrétant par un germe. Il y a donc là quelque chose de différent de l'action de l'acide chlorhydrique qui ne donne que du nitrile.

Comme, pour le but à atteindre, il ne s'agissait que d'opérer une dissolution, les expériences ont toujours été faites à une température inférieure à 0° et en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter un échauffement.

NITRATION DE LA BENZALCARBAMIDOXIME.

50^g de benzalcarbamidoxime dissous dans 1000^{cm}³ d'acide sulfurique à 66° B. pur ont été placés dans un ballon refroidi dans un bain de glace et sel. Le mélange maintenu à — 15° était traversé par un courant d'air sec arrivant au fond du ballon par un tube dans lequel tombait goutte à goutte le mélange nitrant formé de 25^g d'acide nitrique fumant dissous dans 100^g d'acide sulfurique. De cette façon, tout échauffement local pouvait être évité.

L'introduction du mélange nitrant a duré 2 heures environ et la dissolution de couleur ambrée obtenue a été immédiatement jetée sur un grand excès de glace; il s'est précipité une substance jaune, d'aspect pâteux, que l'on a essorée et fortement comprimée à la presse pour en éliminer l'eau mère. Après dessiccation, ce composé, dont le poids brut était de 45^g, a été mis à digérer dans l'alcool bouillant; une portion s'est dissoute.

Le résidu, insoluble dans l'alcool bouillant, est maintenu à l'ébullition avec 200^{cm}³ d'acide acétique glacial; celui-ci filtré donne par ce refroidissement un précipité qui, recristallisé dans la pyridine, fond en se décomposant vers 180°. C'est de la *m*-nitrobenzalcarbamidoxime,

identique à celle obtenue par action directe de l'oxyurée sur l'aldéhyde *m*-nitrobenzylique. On l'a en outre identifiée par un dosage d'azote.

Dosage d'azote. — 0^g, 1582 donnent 27^{cm³},9 d'azote à 16° sous 747^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁷ O ⁴ N ² .	Trouvé.
N	20,09	20,07

Ce composé se dissout dans une solution aqueuse de potasse à 15 pour 100; en saturant ensuite ce mélange par l'anhydride carbonique, il se fait un précipité qu'on extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée et évaporée, abandonne un composé qui, après recristallisation dans le mélange benzène-ligroïne, fond à 121°-122°; c'est de l'oxime *m*-nitrobenzylique, identique à celle que donne le même traitement opéré sur la carbamidoxime dérivant de l'aldéhyde *m*-nitrobenzylique.

La dissolution alcoolique, obtenue à partir du produit brut de nitration, donne, par refroidissement, immédiatement naissance à un précipité formé d'une petite quantité d'un composé contenant encore du dérivé *m*-nitré; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient un corps se décomposant vers 162° et qui est identique à la *p*-nitrobenzalcarbamidoxime obtenue par action de l'oxyurée sur l'aldéhyde *p*-nitrobenzylique; on l'a en outre identifiée par un dosage d'azote.

Dosage d'azote. — 0^g, 0979 donnent 16^{cm³},4 d'azote à 15° sous 771^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁷ O ⁴ N ² .	Trouvé.
N	20,09	19,79

Ce produit se dissout dans la potasse à 15 pour 100.

De cette dissolution, par saturation à l'anhydride carbonique et extraction à l'éther, on obtient des cristaux qui, après recristallisation dans le benzène, forment de longs prismes, insolubles dans le benzène froid et fondant à 126° ; c'est de l'oxime *p*-nitrobenzylique.

Enfin la dissolution alcoolique, après précipitation du dérivé para-nitré, fournit ensuite une lente cristallisation d'un composé qu'on lave au benzène chaud et qu'on fait recristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi des aiguilles qui, essorées et lavées à l'éther, se décomposent vers 147° et sont identiques aux cristaux d'*o*-nitrobenzalcarbami/oxime obtenus à partir de l'oxyurée et de l'aldéhyde *o*-nitrobenzylique. Ce corps a été en outre identifié par l'analyse.

Dosage d'azote. — $0^g, 1216$ donnent $21^{cm^3}, 5$ N à 19° sous 752^{mm} .

D'où en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^7O^4N^3$.	Trouvé.
N.	20,09	19,97

Ce composé se dissout dans une solution de potasse à 20 pour 100 et cette solution, saturée d'acide carbonique, puis extraite à l'éther, donne après évaporation de l'éther un résidu qui, repris par le mélange benzène-ligroïne chaud, forme de petites aiguilles fondant à 97° ; c'est de l'oxime *o*-nitrobenzylique, ainsi que le montre un dosage d'azote.

Dosage d'azote. — $0^g, 1076$ donnent $15^{cm^3}, 9$ d'azote à 23° sous 769^{mm} .

D'où en centièmes :

	Calculé pour $C^7H^6O^3N^2$.	Trouvé.
N.	16,87	16,60

Ce composé est d'ailleurs identique au corps obtenu par

l'action de la potasse agissant dans les mêmes conditions sur la *o*-nitrobenzalcarbamidoxime préparée à partir de l'aldéhyde *o*-nitrobenzylique.

En résumé, on obtient dans la nitration directe les trois composés que prévoit la théorie, mais ce sont les dérivés ortho et surtout méta qui prédominent.

Des essais de nitration ont été également poursuivis dans l'anhydride acétique qui ne réagit pas à température peu élevée sur la carbamidoxime, ainsi que je m'en suis préalablement assuré; mais les résultats sont beaucoup moins nets qu'en solution sulfurique; aussi n'ai-je pas poursuivi ces recherches.

OBTENTION DIRECTE DES DÉRIVÉS NITRÉS.

La nitration de la benzalcarbamidoxime est, comme on vient de le voir, une opération extrêmement laborieuse, à cause des difficultés qu'on rencontre dans la séparation des produits formés. Il est beaucoup plus avantageux, à tous points de vue, d'obtenir des dérivés nitrés à partir des aldéhydes nitrés, en calquant leur préparation sur celle de la benzalcarbamidoxime.

Une dissolution d'oxyurée (1^{mol}), préparée comme il a été indiqué à partir de chlorhydrate d'hydroxylamine et de cyanate de potassium, est additionnée de l'aldéhyde nitré pulvérisé ($0^{\text{mol}}, 5$), puis le mélange est abandonné quelques heures à la température ordinaire. Le solide constituant l'aldéhyde ne tarde pas à se transformer en un produit d'aspect pâteux, que l'on essore, puis lave à l'éther. On obtient ainsi la carbamidoxime qu'on met à cristalliser généralement dans l'alcool. Ces composés se détruisent tous par la chaleur, et le point de décomposition change notablement sous l'influence de la moindre impureté. On obtient ainsi :

(α) *L'o-nitrobenzalcarbamidoxime.*

Ce sont des aiguilles jaunes, peu solubles dans l'éther, le benzène, l'acide acétique (2 pour 100) et l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool chaud et se décomposant à 146°-147°.

Analyse :

- I. 0^g, 1900 donnent 0^g, 0607 H²O et 0^g, 3174 CO²
 II. 0^g, 1246 » 21^{cm}³, 9 d'azote à 19° et 763^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁵ O ⁴ N ³ .	Trouvé.	
		I.	II.
H	3,35	3,55	»
C	45,94	45,56	»
N	20,09	»	20,15

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique concentré.

Acide employé.....	14 ^g , 77	
Matière employée.....	0 ^g , 4720	
Abaissement.....	0°, 58	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	209	215

(β) *La m-nitrobenzalcarbamidoxime.*

Ce sont des cristaux jaunes, peu solubles dans l'éther, le benzène, l'alcool même bouillant, dans lequel on peut cependant les faire cristalliser. Ce corps est un peu plus soluble dans l'acide acétique et la pyridine bouillante, et se décompose vers 180°.

Analyse :

- I. 0^g, 2470 donnent 0^g, 0779 H²O et 0^g, 4148 CO²
 II. 0^g, 1776 » 30^{cm}³, 4 d'azote à 8° sous 767^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^7O^3N^3$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	3,35	3,50	»
C.....	45,94	45,80	»
N.....	20,09	»	19,82

(γ) *La p-nitrobenzalcarbamidoxime.*

Ce sont des paillettes fort peu solubles dans tous les dissolvants organiques, quoiqu'un peu plus que le dérivé méta. Elles se décomposent vers 160°.

Analyse :

- I. 0^g, 23,43 donnent 0^g, 0752 H²O et 0^g, 3940 CO².
 II. 0^g, 1592 » 27^{cm}³, 7 d'azote à 20°, 5 et 759^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^7O^3N^3$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	3,35	3,57	»
C.....	45,94	45,86	»
N.....	20,09	»	19,72

Tous ces composés sont attaqués immédiatement par la potasse aqueuse en donnant, comme le fait la benzalcarbamidoxime, du cyanate de potassium et l'oxime correspondante.

J'ai essayé de réduire ces composés de façon à obtenir les carbamidoximes aminées, mais tous les essais que j'ai faits, avec l'acide chlorhydrique et le zinc, puis l'étain, les sels d'étain, l'hydrogène sulfuré seul, puis en présence de pyridine, ne m'ont donné que des décompositions ou des résultats incertains ou nuls.

CHAPITRE IV.

Préparation de la benzalcarbamidoxime à partir de l'oxyurée,
puis des oximes et du cyanate.

Jusqu'ici la méthode de préparation, que nous avons indiquée pour la benzalcarbamidoxime, repose sur l'action d'un mélange de corps sur l'aldéhyde benzylique, mélange dans lequel entraient les deux oxyurées connues; l'une se décomposant à 140°, reconnaissable à la couleur bleu foncé que prend la dissolution au contact du chlorure ferrique, l'autre pouvant s'extraire en partie de la même dissolution par agitation avec l'éther acétique.

On pouvait se demander si l'action directe d'une dissolution d'une de ces matières produisait le même effet sur la benzaldéhyde, et alors la différence d'attaque, si elle se manifestait, eût été d'un grand intérêt théorique, ainsi que je l'ai déjà expliqué précédemment.

J'ai donc préparé séparément chacune des oxyurées connues et les ai fait réagir sur l'aldéhyde benzylique.

1^{re} Oxyurée se décomposant à 140°.

L'oxyurée de Dresler et Stein a été préparée suivant le mode opératoire indiqué par ces auteurs et décrit dans l'Introduction de ce travail. Cette technique m'a semblé la plus avantageuse, la seule difficulté qu'elle peut présenter est la nécessité de posséder de l'azotate d'hydroxylamine, corps assez laborieux à préparer (¹); mais les rendements sont meilleurs qu'avec toute autre méthode.

On obtient ainsi un corps bien cristallisé, se décompo-

(¹) J'ai préparé l'azotate d'hydroxylamine, d'où je suis parti, en traitant l'oxalate de cette base par une quantité juste équimoléculaire d'azotate de baryum, filtrant et évaporant le liquide obtenu sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique; lorsque le mélange est devenu sirupeux, l'introduction d'un germe provoque une prise en masse de cristaux qu'on purifie par dissolution dans l'alcool.

sant sans fondre vers 141° et donnant, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue.

Quelques grammes de ce composé, mis en dissolution dans l'eau, ont été additionnés d'aldéhyde benzylique; on a agité le mélange maintenu d'abord à froid, puis à la température ordinaire: il ne s'est fait aucune cristallisation, même au bout de plusieurs heures. Le tout a alors été porté au bain-marie et additionné d'alcool sans meilleur succès, même en présence de quelques germes.

D'autres essais faits avec des aldéhydes aromatiques ont également conduit à des résultats négatifs.

Il semble donc que cette oxyurée ne réagit pas sur les aldéhydes pour donner des carbamidoximes.

2^e Oxyurée se décomposant à 70° - 72° .

La préparation indiquée par Francesconi et Parrozzani et exposée dans l'Introduction, qui consiste à agiter un mélange équimoléculaire de cyanate de potassium et de chlorhydrate d'hydroxylamine conservé anhydre à 0° , ne m'a, en général, donné que de mauvais résultats; le mélange, au bout d'un temps plus ou moins long, entrant en déflagration avec mise en liberté de vapeurs blanches et formation d'un résidu inutilisable.

Comme je n'avais besoin que d'une faible quantité de matière, j'ai trouvé préférable d'extraire à l'acétate d'éthyle un des mélanges aqueux qui me servaient à préparer les carbamidoximes. Le rapport des coefficients de dissolution entre l'éther acétique et l'eau est malheureusement assez faible, ce qui fait que la méthode serait peu avantageuse pour la préparation en grand de ce composé.

La dissolution acétique, traitée ensuite suivant les indications des auteurs, m'a fourni des cristaux se décomposant à 70° - 72° .

Ce composé mis en dissolution dans l'eau a été addi-

tionné d'aldéhyde benzylique, le mélange a blanchi, puis, au bout de 10 minutes, il s'est formé des aiguilles blanches qui furent essorées et qui fondaient avec décomposition à 124° ; c'est de la benzalcarbamidoxime, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Dosage d'azote. — 0^g, 1126 donnent 16^{cm}³, 2 d'azote à 17° sous 762^{mm}; d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^8O^2N^2$.	Trouvé.
N.....	17,07	16,64

D'autres essais faits avec de l'aldéhyde anisique m'ont également fourni la carbamidoxime correspondante fondant à 133° . D'ailleurs, j'ai pu préparer une dissolution aqueuse de cette oxyurée en neutralisant du chlorhydrate de cette base par la potasse.

Cette dissolution, additionnée de benzaldéhyde, donne, comme je l'indiquerai plus tard, un précipité de benzalcarbamidoxime.

Il en résulte que, sur les deux composés isomères connus ayant la formule d'une oxyurée, seul celui se décomposant à 70° - 72° est capable de fournir des carbamidoximes et la formation de ces corps, dans les conditions que j'indique, montre qu'en solution aqueuse, c'est surtout l'oxyurée de Francesconi et Parrozzani qui se forme, contrairement aux affirmations de ces auteurs.

ACTION DES CYANATES SUR LES OXIMES.

J'ai montré que l'action d'une base sur la benzalcarbamidoxime décomposait ce corps en benzaldoxime et cyanate. Il était intéressant de constater si, réciproquement, les cyanates, et particulièrement le cyanate de potassium, ne donnaient pas la carbamidoxime en réagissant sur les oximes en solution acide.

Ce serait là, d'ailleurs, une nouvelle méthode pour ob-

tenir ces composés, que l'on peut rapprocher de la méthode employée par Goldschmidt pour préparer les carbanilidoximes et que nous avons signalée dans l'Introduction.

Cé procédé m'a donné, d'ailleurs, des rendements médiocres. Les essais ont porté sur les deux benzaldoximes.

1° *Benzaldoxime α .*

Les expériences ont été faites en solutions neutre, puis acide :

1° SOLUTION NEUTRE. — On a mis dans l'eau des quantités équimoléculaires de benzaldoxime α , de cyanate de potassium et d'acide chlorhydrique, en refroidissant fortement. Le tout, abandonné à lui-même, n'a donné aucune cristallisation.

2° SOLUTIONS ACIDES. — 5^g de benzaldoxime α ont été ajoutés à 3^g,6 de cyanate de potassium dissous dans 50^{cm³} d'eau glacée. On y a ajouté 20^{cm³} d'acide chlorhydrique à 25° B. étendu au $\frac{1}{5}$. Le tout, resté à 20°, n'a donné que des traces de cristaux.

Donc l'acide chlorhydrique, même en excès, ne paraît pas avoir d'action sensible. Au contraire; l'acide azotique a donné des résultats favorables; la liqueur de l'expérience précédente a été refroidie, mélangée à une dissolution de cyanate de potassium, puis additionnée d'un excès d'acide azotique. La réaction n'a pas tardé à se produire et l'on a pu essorer un corps blanc qui, recristallisé dans le benzène, fond à 123°-124°; c'est la benzalcarbami-doxime, ainsi que le montre l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,1834 donnent 27^{cm³},4 d'azote à 19° sous 765^{mm}; d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^8O^2N^2$.	Trouvé.
N.....	17,07	17,08

Le rendement est d'ailleurs faible (0^g,4).

2° *Benzaldoxime* β .

On a placé du chlorhydrate de benzaldoxime β dans une solution aqueuse contenant une quantité équimoléculaire de cyanate de potassium.

La réaction a eu lieu presque immédiatement et l'on a essoré des aiguilles, qui, recristallisées dans le benzène, fondent à 124° et sont constituées par de la benzalcarbamidoxime, ainsi que le montre l'analyse.

Dosage d'azote. — $0^g,0802$ donnent $11^{cm^3},8$ d'azote à $17^{\circ},5$ sous 765^{mm} ; d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^8O^2N^2$.	Trouvé.
N.	17,07	17,05

Il semble donc qu'en présence d'un acide à fonction simple, comme l'acide chlorhydrique, seule la benzaldoxime β donne une carbamidoxime.

Avec l'acide azotique, au contraire, l'oxime α réagit également dans le même sens; mais, dans tous les cas, la réaction est beaucoup plus aisée avec l'oxime β .

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'OXYURÉE SUR QUELQUES ALDÉHYDES
AUTRES QUE LA BENZALDÉHYDE.

La grande simplicité de préparation de la benzalcarbamidoxime, l'aisance avec laquelle ce corps peut s'obtenir à l'état pur et bien cristallisé, la netteté de ses propriétés m'ont engagé à examiner si la réaction qui lui a donné naissance ne pourrait pas être généralisée, et si d'autres carbamidoximes ne seraient pas susceptibles de se prépa-

rer avec la même facilité à partir des aldéhydes; il m'a paru utile également de vérifier si les propriétés déjà constatées dans le dérivé benzylique ne se retrouvaient pas dans les autres dérivés avec les modifications que peuvent apporter les autres fonctions possédées par ces composés.

Les expériences faites m'ont montré que la réaction est aisée avec les aldéhydes aromatiques et le furfural, que ses propriétés rapprochent beaucoup de celles-ci. Au contraire, les aldéhydes grasses paraissent ne pas réagir, sauf les aldéhydes à poids moléculaire élevé; c'est ainsi que l'œnanthol m'a donné un dérivé du même type que les autres carbamidoximes.

Pour les cétones, seule l'acétone ordinaire m'a donné assez facilement une carbamidoxime, mais les propriétés de ce corps l'éloignent quelque peu du dérivé benzylique.

Quant aux composés aliphatiques à fonction complexe, tels que les aldéhydes à liaisons multiples, les sucres, l'éther acétylacétique, les expériences faites ne m'ont donné qu'un résultat négatif.

En tout cas, je crois avoir signalé une réaction qui, outre son intérêt théorique, peut être, au point de vue pratique, d'une certaine utilité pour l'identification des aldéhydes aromatiques et qui, dans ces composés, peut jouer un rôle analogue à la réaction donnant naissance aux oximes et aux hydrazones.

Cette Partie de mon travail sera divisée en cinq Chapitres :

Chapitre I. — Étude de l'anisalcarbamidoxime.

Chapitre II. — Étude de la cinnamylalcarbamidoxime.

Chapitre III. — Étude de la salicylalcarbamidoxime.

Chapitre IV. — Préparations et propriétés générales de carbamidoximes déduites d'autres aldéhydes.

Chapitre V. — Étude de la diméthylcétone carbamidoxime.

CHAPITRE I.

Étude de l'anisalcarbamidoxime.

PRÉPARATION.

La préparation du dérivé formé à partir de l'oxyurée et de l'aldéhyde anisique se poursuit d'une façon analogue à celle du dérivé benzylique; les rendements qu'on obtient sont du même ordre, sinon meilleurs, mais il est bon d'opérer en présence d'acide azotique, sinon les résultats sont peu avantageux.

68^g d'aldéhyde anisique sont introduits en une seule fois dans une dissolution aqueuse d'oxyurée, obtenue en versant peu à peu 200^{cm³} d'eau glacée ayant dissous 62^g de cyanate de potassium dans la même quantité d'une solution aqueuse maintenue au-dessous de -5° et contenant 53^g de chlorhydrate d'hydroxylamine. On ajoute ensuite 10^{cm³} d'acide azotique dilué dans son volume d'eau.

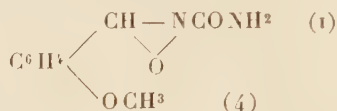
Le mélange, vigoureusement agité, devient laiteux et l'on ne tarde pas à voir se déposer un composé blanc en aiguilles qui est essoré au bout de quelques heures et lavé au benzène. Après recristallisation dans ce dissolvant, on obtient finalement 75^g d'un composé cristallisé fondant avec un commencement de décomposition à 133° .

Ce corps est soluble dans l'acide acétique, mais insoluble dans l'eau froide et l'éther; peu soluble dans le benzène, un peu plus dans l'alcool froid, mais plus dans ces réactifs chauds; une solution alcoolique saturée à l'ébullition en contient 39^g pour 100^{cm³}; à 13° , 2^g, 4.

A l'état pur, ce composé est absolument inodore et l'aspect des cristaux qu'il forme dépend largement de la nature du dissolvant qui leur a donné naissance; longues aiguilles dans l'alcool, le benzène, l'eau bouillante et, au

contraire, prismes massifs dans le mélange d'alcool et de benzène.

La formule brute de ce corps est $C^9H^{10}O^3N^3$; je lui attribue la formule développée



par analogie avec la formule du dérivé benzylique dont il possède toutes les propriétés fonctionnelles. Aussi lui ai-je donné le nom d'*anisalcarbamidoxime*.

Analyse :

I. 0^g, 2253 donnent 0^g, 1088 H²O et 0^g, 4563 CO².

II. 0^g, 2280 » 28^{cm}³, 9 d'azote à 19°, 5 sous 746^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ³ N ³ .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	5,16	5,36	»
C.....	55,67	55,24	»
N.....	14,43	»	14,16

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique.

Acide employé.....	37 ^g , 39	
Matière employée.....	0 ^g , 949	
Abaissement.....	0°, 495	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	194	200

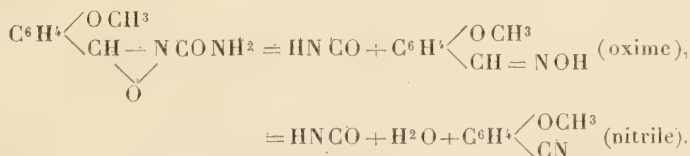
ACTION DE LA CHALEUR.

Si l'on chauffe l'anisalcarbamidoxime au delà de 135°-140° ce corps se décompose avec dégagement de bulles d'acide carbonique; puis, quand tout dégagement gazeux

a cessé, la masse est entièrement liquide et se solidifie par refroidissement.

On extrait à l'éther qui dissout un mélange de nitrile et d'anisaldoxime α ; ceux-ci, séparés l'un de l'autre par agitation avec une solution alcaline, sont identifiés par leurs propriétés physiques, une cryoscopie (nitrile anisique : poids moléculaire, calculé, 133; trouvé, 135,5) et formation du chlorhydrate caractéristique de l'oxime.

Il reste un composé solide, soluble dans l'eau, et dans lequel on trouve de l'urée et ses produits de décomposition. La présence de ces corps, ainsi que le dégagement d'acide carbonique observé pendant le réchauffement, ont probablement leur origine dans une décomposition plus ou moins avancée de l'acide cyanique formé dans un premier stade de réaction, en sorte que les équations qui rendent compte de ces décompositions sont les suivantes :



ACTION DES RÉACTIFS.

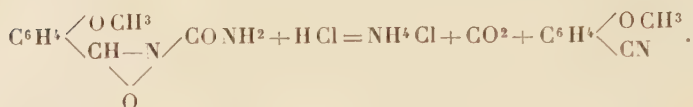
Action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

Quand on agite 10^g d'anisalcarbamidoxime avec 100^{cm³} d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 23° B. on voit se produire, au bout de quelques minutes, une vive effervescence avec dégagement d'acide carbonique, en même temps que la température du mélange s'élève notablement; il se fait un précipité qu'on essore au bout d'une heure et qu'on extrait à l'éther. La solution étherée abandonne, par évaporation, de grandes aiguilles blanches

qui, recristallisées dans l'eau alcoolisée, fondent à 63°; c'est le nitrile anisique.

D'autre part, le liquide séparé en essorant les cristaux de nitrile contient du chlorhydrate d'ammoniaque.

La réaction a donc lieu suivant l'équation :



Il ne se produit, d'ailleurs, que cette seule réaction, le rendement en nitrile étant celui qui correspond à l'équation précédente.

Le nitrile a été identifié par l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,1700 donnent 16^{cm}³ d'azote à 23° sous 768^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁶ H ⁵ ON.	Trouvé.
N	10,52	10,65

et par saponification en acide anisique fondant à 180° et identifié lui-même par l'analyse (trouvé : C pour 100 = 62,60; H pour 100 = 5,28, au lieu de calculé : C = 63,15; H = 5,26).

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

Dans une solution de 10^g d'ansalcarbamidoxime dans 200^{cm}³ d'alcool à 96°, on fait arriver du gaz chlorhydrique en ayant soin que la température du mélange ne puisse s'élever.

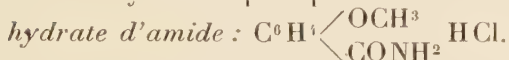
Dès les premières bulles de gaz, il se forme un précipité blanc qui augmente peu à peu et qu'on essore à la fin de l'opération; il pèse environ 3^g et est formé de *chlorure*

d'ammonium qu'on identifie par un dosage de chlore. (Cl pour 100, trouvé : 65,98, au lieu de calculé : 66,24).

Le liquide alcoolique séparé est évaporé lentement, sous pression réduite, au bain-marie, en ayant soin que la température de celui-ci reste inférieure à 50°, jusqu'à apparition d'une particule solide dans la masse.

Du liquide, additionné d'un excès d'éther, précipitent des aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ce corps se décompose vers 130° en donnant un liquide qui se concrète ensuite immédiatement pour fondre à son tour à 161° environ.

A l'analyse ce corps se présente comme étant du *chlorhydrate d'amide* :



Dosage de chlore. — 0^g,2365 titrés au sulfocyanate correspondent à 1^{cm}³,265 d'argent normal.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² NCl.	Trouvé.
Cl.....	18,90	19,10

Ce composé est stable à la température ordinaire, contrairement à son homologue benzylique ; dosé à 24 heures d'intervalle, il a été trouvé contenir la même quantité de chlore pour 100 (18,96) ; au contraire, chauffé à 80° pendant 2 ou 3 heures, il perd une partie de son acide chlorhydrique, ainsi que le montrent deux analyses faites à 24 heures d'intervalle (Cl pour 100 trouvé : 17,92 et 18,13).

Pour se débarrasser de l'acide combiné à l'amide, le mieux est de le garder pendant 10 minutes sous pression réduite à 180° : on obtient alors un composé qui, repris par l'eau alcoolisée, précipite des cristaux prismatiques blancs, fondant à 164°, solubles dans l'alcool et l'eau bouillante, peu dans l'eau froide et l'éther et qui sont de l'*amide anisique* identifiée, en outre, par l'analyse.

Analyse :

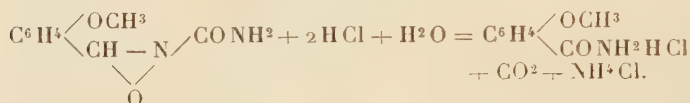
I. 0^g,2548 donnent 0^g,1316 H²O et 0^g,5435 CO².

II. 0^g,2780 donnent 22^{cm}³,7 d'azote à 21° sous 758^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁹ O ² N.	Trouve.	
		I.	II.
H	5,96	6,23	»
C	63,57	63,13	»
N	9,28	»	9,21

Ces résultats peuvent se représenter par l'équation suivante :



ACTIONS RÉDUCTRICES.

Le dérivé anisique a été soumis à l'action de l'amalgame d'aluminium ainsi qu'il avait été fait pour le dérivé benzylique; le résultat a été analogue.

2^g d'aluminium en feuille, amalgamé comme il est indiqué pour la benzalcarbamidoxime, ont été couverts par une solution de 8^g de dérivé anisique dans 200^{cm}³ d'alcool. L'attaque a été relativement rapide avec dégagement de quelques bulles de gaz; 30 heures après, l'on a essoré afin de séparer la solution du dépôt d'alumine formé, dépôt qu'on reprit par l'alcool bouillant; puis tous les liquides de lavage furent joints à la première solution filtrée. Le tout a été ensuite évaporé au bain-marie sous basse pression.

Il est resté un liquide qui, refroidi énergiquement, a donné un précipité de petites aiguilles insolubles dans l'eau et formées d'*anisylurée* fondant à 160°. Ce corps a

déjà été obtenu par Goldschmidt et Polonowska ⁽¹⁾, qui lui ont donné 167° comme température de fusion; malgré de nombreuses recristallisations dans l'eau bouillante, je n'ai pu obtenir d'autre point de fusion que 160°.

D'ailleurs j'en ai vérifié la composition par l'analyse.

Analyse :

I. 0^g, 2089 donnent 0^g, 1327 H²O et 0^g, 4570 CO².

II. 0^g, 1241 donnent 16^{cm}³, 8 d'azote à 16° sous 760^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ¹² O ² N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	6,66	7,05	»
C.....	60,00	59,66	»
N.....	15,56	»	15,68

ACTION DES BASES.

J'ai essayé l'action de la potasse en solution aqueuse ou alcoolique et de la baryte en solution aqueuse; les résultats sont analogues à ceux qu'on obtient avec la benzalcarbamidoxime. J'insisterai particulièrement sur les résultats qu'on obtient avec la potasse en solution alcoolique et la baryte.

Potasse alcoolique.

9^g, 5 d'anisalcarbamidoxime dissous dans 150^{cm}³ d'alcool à 96° ont été additionnés de 50^{cm}³ d'alcool contenant en dissolution 3^g de potasse. Au bout de quelques secondes, il s'est formé un précipité qui, essoré, pesait environ 3^g.

Le liquide résiduel a été ensuite évaporé sous basse pression; il est resté une huile, qui n'a pas tardé à se so-

(¹) GOLDSCHMIDT et POLONOWSKA, *Ber.*, t. XX, 1887, p. 2409.

lidifier, soluble dans l'éther et le benzène, sauf quelques portions formées principalement de cyanate de potassium.

La solution étherée de ce solide a abandonné à l'évaporation un corps fondant mal vers 60°, qui, recristallisé dans le benzène, fond à 64°; c'est de l'*anisaldoxime* α . Sa solution étherée donne avec le gaz chlorhydrique sec un précipité cristallin fondant avec décomposition à 132°-135° et qui est constitué par du chlorhydrate d'anisaldoxime β . En outre je l'ai identifié par l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,1773 donnent 14^{cm}³,1 d'azote à 17° sous 744^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁹ O ² N.	Trouvé.
N	9,21	8,99

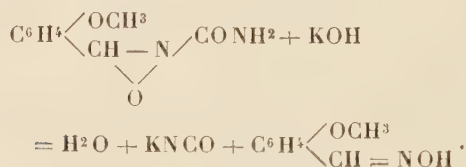
Le composé blanc insoluble dans l'alcool est formé de *cyanate de potassium*. Il est soluble dans l'eau, donne une coloration bleue avec une dissolution contenant du chlorhydrate d'hydroxylamine et du chlorure ferrique, enfin son potassium a été dosé :

Dosage du potassium. — 0^g,6034 donnent avec H²SO⁴ 0^g,6468 K²SO⁴.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour KNCO.	Trouvé.
K	48,22	48,14

L'équation qui rend compte de cette réaction est donc



Baryte.

5^g d'hydrate de baryum dissous dans 180^{cm³} d'eau sont additionnés de 7^g d'ansalcarbamidoxime. Le tout, placé dans un flacon bien bouché, a été maintenu entre 20° et 22° pendant 3 jours. Au bout de ce temps, le contenu du flacon a été extrait à l'éther et le mélange restant filtré pour le séparer d'un composé solide en grande partie constitué par le dérivé primitif fondant à 134°.

La dissolution aqueuse filtrée était formée de cyanure de baryum, reconnaissable à son action sur le mélange dissous de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure ferrique (coloration bleue). De plus il donnait avec un sel de plomb soluble un abondant précipité de cyanate de plomb.

La dissolution étherée, évaporée, a donné des cristaux solubles dans le benzène, d'où ils sont précipités par le pétrole léger en très beaux prismes fondant à 64°-65°; c'est de l'*anisaldoxime* α , sans qu'on ait pu déceler la présence d'oxime β .

Analyse :

I. 0^g, 2266 donnent 0^g, 1276 H²O et 0^g, 5284 CO².

II. 0^g, 2418 donnent 19^{cm³}, 6 d'azote à 25° sous 766^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁹ O ³ N.	Trouvé.	
		I.	II.
H	5,96	6,26	»
C	63,57	63,59	»
N	9,21	»	9,06

L'équation représentant la réaction est donc la même que celle résumant l'action de la potasse alcoolique.

Il est bon de remarquer qu'ici, comme dans le cas de la benzalcarbamidoxime, ce n'est point l'oxime β qui se forme, comme on aurait pu le penser *a priori*, mais bien l'oxime α .

CHAPITRE II.

Étude de la cinnamylalcarbamidoxime.

PRÉPARATION.

Le dérivé cinnamique se prépare dans les mêmes conditions que les dérivés benzylique et anisique.

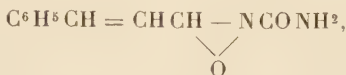
84^g de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 300^{cm}³ d'eau glacée et l'on y ajoute peu à peu, en prenant les précautions déjà indiquées, 100^g de cyanate de potassium dissous dans 300^{cm}³ d'eau. Le mélange est ensuite additionné de 100^g d'aldéhyde cinnamique et de 15^g d'acide azotique.

A l'addition de ces matières, il s'est fait un trouble immédiat, puis, au bout de quelques minutes, un précipité qui s'est aggloméré en une sorte de pâte à la partie supérieure du liquide. Le lendemain on a essoré ce solide, puis on a mis à cristalliser dans le benzène le composé obtenu; celui-ci à l'état pur pesait 80^g environ; le rendement est donc moins satisfaisant que celui obtenu avec les aldéhydes que nous avons examinées.

Ce composé, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de longues aiguilles blanches se décomposant à 154°-155°. Il a les mêmes caractères qualitatifs de solubilité que, les dérivés que nous venons de voir, mais en général cette solubilité est beaucoup plus faible; c'est ainsi que, pour l'alcool, 100^{cm}³ d'une solution saturée à l'ébullition contiennent 22^g de ce composé, tandis qu'à 13°, il n'y a plus que 1^g, 4.

L'analyse indique que ce corps a la composition correspondant à la formule $C^{10}H^{10}O^2N^2$ et, par analogie avec les autres composés formés suivant la même méthode, je

lui ai donné la formule



qui explique ses propriétés d'une façon satisfaisante.

C'est donc la *cinnamylalcarbamidoxime*.

Analyse :

I. 0^g, 2377 donnent 0^g, 1194 H²O et 0^g, 5504 CO².

II. 0^g, 1920 donnent 25^{cm}³, 2 d'azote à 19° sous 757^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H	5,26	5,58	»
C	63,11	63,11	»
N	14,74	»	14,87

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé	15 ^g , 345
Matière employée	0 ^g , 3197
Abaissement	0°, 13

	Calculé.	Trouvé.
M	190	189

ACTION DES RÉACTIFS.

Malgré la présence d'une double liaison au voisinage de la fonction caractéristique, ce composé s'est comporté vis-à-vis des réactifs de la même façon que les composés précédents, mais l'isolement des corps obtenus est assez laborieux, ceux-ci ayant une tendance à se résinifier qui oblige à des précautions spéciales; nous verrons même que, dans la réduction à l'amalgame d'aluminium, il n'a pas été possible d'isoler de la masse pâteuse obtenue un composé cristallisé quelconque.

Action de l'acide chlorhydrique aqueux.

10^g de cinnamylalcarbamidoxime ont été placés dans 50^{cm³} d'acide chlorhydrique à 23° B.; la réaction s'est produite avec un violent dégagement de gaz carbonique. On a ensuite étendu d'eau, puis neutralisé l'acide et extrait à l'éther.

La solution éthérée, séchée sur du sulfate de soude, a été évaporée au bain-marie, puis distillée.

On a obtenu de cette façon 5^g d'un liquide légèrement coloré en jaune, qui passent à 134°-136°, sous 12^{mm}-13^{mm} de pression; c'est le *nitrile cinnamique* (rendement théorique : 6^g, 6). Maintenu dans la glace, ce liquide s'est concrété en un solide blanc qui fond à 20°, 5.

Quant à la solution aqueuse, neutralisée, elle contenait du chlorure d'ammonium comme le montrent les réactions du composé formé.

Le nitrile cinnamique a déjà été préparé par divers auteurs, et le point de fusion indiqué était de 11° seulement; aussi, comme la méthode que j'emploie paraît livrer ce composé pur, l'ai-je identifié non seulement par son analyse, mais encore en examinant les produits qui se forment quand on le saponifie par l'acide chlorhydrique et les solutions alcalines suivant les indications de M. Fiquet (1).

Analyse :

I. 0^g, 2786 donnent 0^g, 1430 H²O et 0^g, 8476 CO².

II. 0^g, 2579 donnent 23^{cm³}, 7 d'azote à 19° sous 763^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ⁷ N.	Trouvé.	
		I.	II.
H	5,43	5,70	»
C	83,72	82,97	»
N	10,85	»	10,54

(1) FIQUET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIX, 1893, p. 463.

α. ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE NITRILE CINNAMIQUE. — 2^g de nitrile cinnamique ont été placés dans 20^{cm³} d'eau additionnés de 20^{cm³} d'acide chlorhydrique à 23° B., et l'on a fait passer dans le mélange, en chauffant au réfrigérant ascendant pendant 3 heures, un courant de gaz chlorhydrique.

On a laissé ensuite se déposer un composé qui fut cristallisé dans un mélange d'alcool et d'eau, puis dans l'essence de pétrole; c'est de l'acide cinnamique, cristallisé en lamelles brillantes de propriétés acides et fondant à 131°-132°.

β. ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE SUR LE NITRILE CINNAMIQUE. — 2^g de nitrile cinnamique ont été placés dans une dissolution de potasse à 25 pour 100, qui fut ensuite chauffée au bain-marie pendant 24 heures.

Il s'est produit un dégagement d'ammoniaque et une précipitation de quelques cristaux qu'on a redissous par addition d'eau. Le liquide a été ensuite neutralisé jusqu'à virage du méthyl-orange et extrait à l'éther. Après évaporation de la solution étherée, le résidu repris par l'essence de pétrole s'est transformé en lamelles fondant à 132-133°; c'est de l'acide cinnamique, ainsi que le montre, en outre, l'analyse.

Analyse: 0^g,2357 donnent 0^g,1182 H²O et 0^g,6299 CO².

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ⁸ O ² .	Trouvé.
H	5,41	5,57
C	72,97	72,89

On a donc bien affaire à du nitrile cinnamique.

Action de l'acide chlorhydrique alcoolique.

Une solution de 10^g de cinnamylalcarbamidoxime dans 200^{cm³} d'alcool à 99° est saturée de gaz chlorhydrique sec,

en ayant soin que la température ne dépasse pas 25°. Il précipite alors un composé blanc qui est du chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on a identifié par un dosage de chlore (chlore pour 100 : calculé, 66,28; trouvé, 66,36), et il reste un liquide rougeâtre, qu'on évapore sous pression réduite au bain-marie (température maxima : 38°) jusqu'à consistance sirupeuse. En reprenant ensuite ce résidu par un mélange d'alcool et d'éther, il se forme des cristaux brillants, très solubles dans l'alcool et l'eau et se décomposant à 123°-125°; ils sont constitués par un chlorhydrate d'amide cinnamique, déjà décomposé; les dosages de chlore indiquent, suivant les échantillons, une quantité de chlore pour 100 allant de 16,4 à 17,6 au lieu de 19,3, quantité correspondant à la formule



qui peut lui être attribuée, par analogie avec ce qui se passe chez les composés déjà examinés.

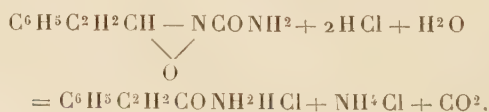
Dans le but d'obtenir la base de ce sel, il a été chauffé lentement dans un bain jusqu'à 170°; il s'est fait une vive effervescence par suite du départ de l'acide chlorhydrique, et, lorsque celle-ci eut cessé, la masse refroidie a été reprise par le benzène chaud qui a, par refroidissement, laissé précipiter de petites aiguilles fondant à 144°; c'est de l'*amide cinnamique* comme l'indique l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,2324 donnent 19^{cm³} d'azote à 16°,5 sous 760^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ⁹ ON.	Trouvé.
N	9,52	9,44

L'équation représentant la réaction est donc



ACTIONS RÉDUCTRICES.

La grande tendance à se résinifier que présentent les composés cinnamiques ne m'a pas permis d'obtenir de résultats nets dans la réduction de cette carbamidoxime. L'action de l'amalgame d'aluminium, qui m'avait fourni, dans le cas des dérivés précédemment étudiés, les urées substituées correspondantes, m'a toujours donné dans ce cas un composé huileux épais, très soluble dans l'alcool et l'éther; après un repos de plusieurs mois dans un dessiccateur, il n'est apparu aucune cristallisation, même en opérant sur un mélange purgé, par action de la vapeur d'eau, de tous les produits volatils, lesquels étaient d'ailleurs en faible quantité.

Le mélange soumis à la distillation sous basse pression ne bout pas même à 200° sous 11^{mm} et ne tarde pas à se décomposer par élévation de température. La dissolution alcoolique précipite d'ailleurs, comme le font les urées, en ajoutant du chlorure de mercure alcoolique; il se forme un précipité jaune amorphe qui se décompose sans fondre et qui n'a pu être soumis à l'analyse.

ACTION DES BASES.

J'ai examiné l'action de la potasse en solution aqueuse et alcoolique; les résultats ont été très nets, et tout à fait analogues à ceux fournis dans le même cas par les autres carbamidoximes.

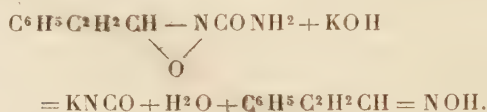
Action de la potasse aqueuse.

6^g de cinnamylalcarbamidoxime ont été mis en suspension dans 100^{cm}³ d'eau contenant 2^g de potasse et le tout a été gardé à la température ordinaire pendant 15 heures, puis extrait à l'éther.

La solution éthérée, séchée et évaporée, a laissé un résidu que l'on a repris par un mélange d'éther et d'éther de pétrole; il s'est formé un composé cristallisé fondant à 63°-64° qui est l'oxime cinnamique α .

Quant à la solution aqueuse, elle contient du cyanate de potassium reconnaissable à la coloration bleue qui se forme en ajoutant au mélange des solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine et de chlorure ferrique.

L'équation qui rend compte de la réaction est donc



L'oxime a été identifiée par une cryoscopie.

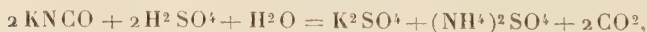
Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique :

Acide employé.....	17 ^g , 47	
Matière employée.....	0 ^g , 3295	
Abaissement.....	0° , 51	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	147	144

Action de la potasse alcoolique.

On a dissous dans 200^{cm}3 d'alcool à 96° 10^g de cinnamylalcarbamidoxime et l'on a ajouté à la solution, maintenue à 15°, 70^{cm}3 d'alcool ayant dissous 3^g de potasse. Après agitation du mélange chauffé à 30°, le précipité formé dans la liqueur fut essoré et mis à l'étuve; il est constitué par du cyanate de potassium.

Analyse. — Pour le vérifier, on l'a dosé à l'aide d'acide sulfurique titré qui doit réagir suivant l'équation :



en sorte qu'il y a correspondance, molécule à molécule, de l'acide et du cyanate.

A 0^g,6729 de cyanate, on a ajouté 20^{cm³} d'acide contenant par litre 0^{mol},489, puis on a titré, en présence de méthylorange, l'excès d'acide ajouté en se servant d'une solution de potasse telle que 22^{cm³},4 de cette solution correspondent à 5^{cm³} d'acide; il a fallu 15^{cm³},1 de cette solution.

Donc la matière employée correspond à 16^{cm³},63 d'acide, d'où par suite :

	Calculé pour KNCO.	Trouvé.
Poids moléculaire...	81,2	82,6

En outre le cyanate donnait la réaction bleue déjà signalée avec le chlorure ferrique en présence d'un sel d'hydroxylamine.

Le liquide alcoolique séparé du cyanate par filtration fut évaporé sous pression réduite et le résidu huileux de cette opération repris par de l'éther qui fut ensuite additionné d'éther de pétrole; il se déposa dans ces conditions des cristaux blancs fondant à 65° qui, après lavage à l'éther de pétrole, ont été analysés et se sont montrés être de l'oxime cinnamique α .

Dosage d'azote. — 0^g,2370 donnent 19^{cm³},6 d'azote à 18° sous 765^{mm}.

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁹ H ⁹ ON.	Trouvé.
N.....	9,55	9,54

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide employé.....	20 ^g ,70	
Matière employée.....	0 ^g ,3625	
Abaissement.....	0",477	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	147	143

L'équation qui rend compte de cette réaction est la même que dans le cas de la potasse agissant en solution aqueuse, mais là encore il faut remarquer que l'oxime obtenue est l'oxime α .

CHAPITRE III.

Étude de la salicylancarbamidoxime.

PRÉPARATION.

Le type de préparation employé est toujours le même; on fait suivant le procédé déjà indiqué de l'oxymure aqueuse (1^{mol}), et l'on y ajoute 80^g d'aldéhyde salicylique, puis 10^{cm}³ d'acide azotique dilué.

Presque immédiatement après le mélange des réactifs, il s'est fait un précipité qu'on a essoré au bout de quelques heures; ce sont des aiguilles blanches qu'on a broyées avec du benzène, puis dissoutes dans le méthylène à la température de 45°-50° et précipitées par un refroidissement énergique. Le rendement, assez bon, est d'environ 80 pour 100 à partir de l'aldéhyde.

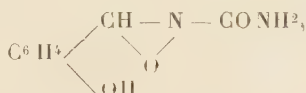
On obtient de cette façon un composé cristallisé en aiguilles blanches se décomposant à 102°-105° avec un fort dégagement gazeux.

C'est un corps très fragile vis-à-vis des agents physiques; alors qu'à l'obscurité, des aiguilles de ce composé peuvent durant plusieurs mois se conserver blanches et inaltérées, un séjour de quelques minutes à une lumière un peu vive les jaunit plus ou moins et ne tarde pas à les décomposer. De même, les dissolvants chauds produisent un effet analogue et il est prudent de ne se servir, pour opérer la cristallisation de ce corps, que de liquides à point d'ébullition peu élevé comme le méthylène, l'acétone ou l'acétate d'éthyle.

Comme la benzalcarbamidoxime, ce corps est soluble dans l'acide azotique concentré jusqu'à la température de 35°, et il précipite inaltéré par refroidissement.

La formule de ce corps est $C^8H^8O^3N^2$ et, comme, avec le chlorure ferrique aqueux ou alcoolique, une dissolution de ce corps produit une coloration bleu violacé analogue à celle des composés salicyliques, il est vraisemblable que le groupement phénolique n'a pas été intéressé dans la réaction.

La formule développée serait donc par analogie



formule d'une *salicytalcarbamidoxime*.

Analyse :

I. 0^g, 1760 donnent 0^g, 0680 H²O et 0^g, 3436 CO²

II. 0^g, 1672 » 22^{cm}³, 8 d'azote à 21°, 5 sous 769^{mm}

III. 0^g, 1415 » 19^{cm}³, 8 » à 17° » 748^{mm}

D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ⁸ O ³ N ² .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
H	4,45	4,34	»	»
C	53,33	53,24	»	»
N	15,56	»	15,56	15,82

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique :

	I.	II.
Acide employé	10 ^g , 77	14 ^g , 96
Matière employée	0 ^g , 370	0 ^g , 520
Abaissement	0°, 766	0°, 740

	Calculé.	Trouvé.	
M	180	175	183

C.

REMARQUE. — On sait que l'on peut, pour la préparation de dérivés des aldéhydes : oxime, etc., partir de la combinaison bisulfite de ces composés; j'ai essayé de voir si le même fait se présentait chez les carbamidoximes et en particulier dans le cas qui nous occupe.

L'expérience m'a montré que la réaction se fait avec la même facilité qu'en partant d'aldéhyde salicylique libre et avec des rendements aussi avantageux.

Il n'est donc point nécessaire, pour l'identification des aldéhydes, d'obtenir préalablement celles-ci; il suffit de partir des combinaisons bisulfitiques que fournit généralement la préparation de ces corps.

ACTION DES RÉACTIFS.

L'action des réactifs n'est plus tout à fait la même sur cette carbamidoxime, car la fonction phénol intervient pour compliquer les faits et provoquer des condensations intérieures conduisant à des composés différents de ceux que nous venons de voir; en revanche l'étude des modifications produites apporte de précieux renseignements sur le mécanisme de ces réactions.

Action de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse.

Même en solution concentrée, l'acide chlorhydrique n'agit pas immédiatement sur la salicylalcabamidoxime; ce n'est qu'à la longue ou en élevant la température que l'on voit se produire une réaction.

10^g du dérivé, mis en suspension dans 50^{cm}³ d'acide chlorhydrique à 23° B., ont été portés dans un bain-marie chauffé à 50°. La réaction s'est alors produite avec un vif dégagement de gaz; on a ensuite ajouté 150^{cm}³ d'eau et extrait à l'éther. La couche étherée, lavée au bicarbonate de soude, a été séchée puis évaporée, et l'on a finalement

obtenu des cristaux d'un corps soluble dans l'alcool et fondant vers 95° : c'est du nitrile salicylique, ainsi que le montre une analyse.

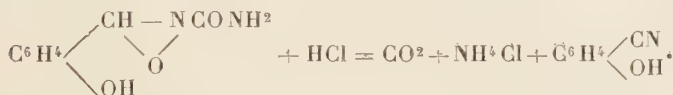
Dosage d'azote. — $0^{\text{g}}, 1703$ donnent 18^{cm^3} , 3 d'azote à 21° sous 749^{mm} .

D'où en centièmes :

	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{ON}$.	Trouvé.
N	11,76	12,02

Quant à la solution aqueuse, après extraction à l'éther, elle a été évaporée et a donné un résidu de chlorure d'ammonium reconnaissable à ses propriétés et identifié par le dosage du chlore qu'il contient. (Chlore pour 100, calculé : 66,26; trouvé : 65,82).

L'action de l'acide chlorhydrique aqueux peut donc se représenter par la même équation que celles déjà écrites :



L'action est d'ailleurs quantitative; on a obtenu par exemple $2^{\text{g}}, 90$ de chlorure d'ammonium au lieu de $2^{\text{g}}, 95$ qu'eût exigés l'équation.

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.

En solution alcoolique, les réactions sont beaucoup moins nettes que dans le cas précédent, et en tout cas on ne trouve plus le chlorhydrate d'amide qui était le produit de la réaction chez les autres dérivés.

12^{g} de salicylcarbamidoxime ont été mis en solution dans 200^{cm^3} d'alcool et le mélange saturé de gaz chlorhydrique sec. Il se produit un précipité blanc qu'on essore et qui est formé de chlorure d'ammonium, ainsi que le

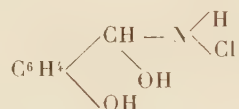
montrent les propriétés physiques et l'analyse (chlore pour 100, calculé : 66,26; trouvé : 66,04).

Le liquide filtré est évaporé sous pression réduite et le résidu repris par le benzène, qui est ensuite évaporé; on obtient de cette façon une huile dans laquelle se forment des cristaux qui grossissent lentement et qui fondent à 96°-98° après recristallisation; c'est du *nitrile salicylique*, ainsi que le montre l'action de l'acide azotique fumant qui le dissout facilement, et, par l'eau, laisse précipiter un corps fondant à 179° après recristallisation et qui est le dinitrosalicylnitrile de Meyer (¹).

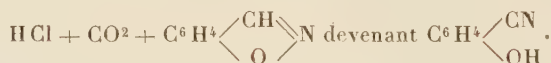
Il n'y a d'ailleurs pas de chlorhydrate formé, car l'azotate d'argent est à peu près sans action sur le résidu.

L'équation représentant la réaction est donc la même qu'en solution aqueuse.

On peut d'ailleurs admettre la formation transitoire d'un chlorhydrate



de formule analogue aux autres chlorhydrates, mais qui dans les conditions actuelles est instable et se décompose en



ACTIONS RÉDUCTRICES.

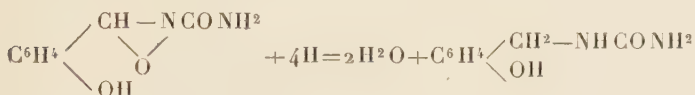
La salicylalcarnamidoxime a été soumise à l'action réductrice de l'amalgame d'aluminium. Les résultats ont été tout à fait semblables à ceux obtenus dans le cas des homologues.

(¹) MEYER, *Ber.*, t. XXVI, 1893, p. 1254.

10^g de dérivé dissous dans 150^{cm}³ d'alcool ont été versés sur 3^g,5 d'aluminium amalgamé suivant le procédé indiqué. Le mélange fut ensuite abandonné à lui-même durant 1 mois. Au bout de ce temps l'alumine formée a été essorée et la liqueur alcoolique évaporée sous basse pression; on a obtenu 2^g environ d'un produit cristallisé en aiguilles solubles dans l'alcool, peu dans l'éther et l'eau froide, assez dans l'eau bouillante et très peu dans le benzène. Ce produit fond à 174°.

A l'analyse le composé obtenu présente la composition correspondant à la formule $C^8H^{10}O^2N^2$, et cette formule et ses propriétés conduisent à l'identifier avec la salicylurée déjà obtenue par Goldschmidt et Ernst ⁽¹⁾ par action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de salicylamine.

L'équation qui rend compte de la formation de ce corps est donc



Analyse :

0^g,2085 donnent 0^g,1144 H²O et 0^g,4412 CO².

D'où en centièmes :

	Calculé pour $C^8H^{10}O^2N^2$.	Trouvé.
H.....	6,02	6,10
C.....	57,83	57,71

ACTION DE LA POTASSE AQUEUSE.

L'action de la potasse aqueuse a conduit à l'oxime salicylique, mais en outre il s'est formé un produit de condensation intérieure, qui, par un excès d'alcali, se transforme en nitrile salicylique.

(1) GOLDSCHMIDT et ERNST, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 2745.

Quand on fait agir une quantité de potasse plus grande que la quantité équimoléculaire sur la salicylalcarbamidoxime en suspension dans l'eau, on obtient uniquement du nitrile; au contraire, pour l'obtention du composé intermédiaire de condensation, j'ai dû faire agir exactement une molécule de potasse par molécule de dérivé soumise à la réaction.

14^g de salicylalcarbamidoxime ont été mis en suspension dans 100^{cm³} environ d'une dissolution aqueuse contenant juste la quantité de potasse équimoléculaire, puis maintenus à basse température pendant 3 heures; on a ensuite extrait à l'éther le liquide d'où tout composé cristallisé avait disparu et la solution étherée, séchée et évaporée, a été soumise à la distillation.

On a obtenu un liquide incolore bouillant dans les environs de 100° sous 26^{mm} (dans d'autres expériences semblables, on a obtenu le même liquide bouillant à 86°-87° sous 11^{mm}, 90°-92° sous 15^{mm}), et il est resté une petite portion qui n'a pas distillé et qui, reprise par le benzène chaud, a donné, par addition d'éther de pétrole, un précipité de cristaux prismatiques fondant à 55° environ. Ce dernier composé est de l'oxime salicylique, ainsi que l'ont montré un dosage d'azote et une cryoscopie.

Dosage d'azote. — 0^g, 1921 donnent 17^{cm³}, 7 d'azote à 21° sous 766^{mm}. D'où en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁷ O ² N.	Trouvé.
N	10,22	10,50

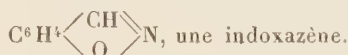
Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique :

Acide employé.....	13 ^g , 21	
Matière employée.....	0 ^g , 4193	
Abaissement.....	0°, 88	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	137	140

Le liquide obtenu dans cette opération reste limpide et mobile même dans un mélange de neige carbonique et d'acétone; il donne avec le chlorure ferrique une coloration violacée foncée.

Son indice $n_D = 1,567$ à 15° et sa densité $D_4^{15} = 1,1750$.

D'après les analyses il a comme formule C^7H^5ON , et son mode de formation aussi bien que sa décomposition en nitrile salicylique sous l'influence de la potasse m'amènent à le considérer comme une anhydride d'oxime de formule



Cryoscopies. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique :

	I.	II.
Acide employé.....	13 ^g ,45	13 ^g ,90
Matière employée...	0 ^g ,3132	0 ^g ,4349
Abaissement.....	0 ^o ,738	0 ^o ,975
	Calculé.	Trouvé.
M.....	119	123 125

Analyse :

- I. 0^g,2355 donnent 0^g,0982 H²O et 0^g,6040 CO².
 II. 0^g,2592 donnent 27^{cm}³,4 d'azote à 21^o sous 756^{mm}.
 III. 0^g,1875 donnent 19^{cm}³,5 d'azote à 22^o,5 sous 761^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁵ ON.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
H.....	4,20	4,62	»	»
C.....	70,59	69,95	»	»
N.....	11,76	»	11,93	11,69

Ce corps se dissout dans la potasse à 20 pour 100 avec un grand dégagement de chaleur; la liqueur est ensuite

neutralisée en présence d'hélianthine et extraite à l'éther; par évaporation de la solution étherée, on obtient des cristaux fondant à 96°-97° colorant en rouge violacé une solution aqueuse de chlorure ferrique; c'est du nitrile salicylique, ainsi que le montre l'analyse.

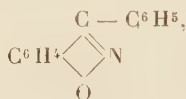
Dosage d'azote. — 0^g,1696 donnent 18^{cm}³,1 d'azote à 27° sous 760^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁵ ON.	Trouvé.
N	11,76	11,70

REMARQUE I. — La préparation de ce composé C⁷H⁵ON présente un certain intérêt : la possibilité de son existence avait, en effet, été mise en doute par V. Meyer.

V. Meyer avait préparé un composé analogue, la phénylindoxazène, de formule

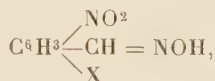


qu'il avait obtenu en faisant agir la potasse sur les composés de formule générale



dans lesquels X peut être Cl, Br, I, NO².

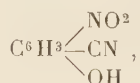
Au contraire, avec des corps tels que



Meyer et son élève Bone (¹), en employant un excès de

(¹) MEYER et BONE, *Ber.*, t. XXVI, 1893, p. 1254.

potasse, ont toujours obtenu le composé



ou ses produits d'hydrolyse.

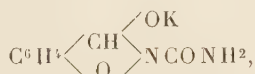
Sous l'influence du carbonate de soude bouillant, ces auteurs ont préparé le même composé, mais jamais ils n'ont pu avoir le composé intermédiaire analogue à celui que j'ai préparé. De ces expériences ils ont conclu à l'instabilité absolue de ce corps, instabilité qui existe en effet, mais surtout au sein des alcalis, comme j'ai pu le montrer.

REMARQUE II. — La formation du composé de formule $\text{C}^7\text{H}^5\text{ON}$ peut donner quelques indications sur le mode d'action de la potasse sur les carbamidoximes.

Lorsqu'on met en suspension dans la solution alcaline la carbamidoxime, on la voit d'abord se dissoudre, puis, à un moment donné, il y a apparition d'une émulsion blanche due à la formation d'un corps huileux.

On peut admettre que, dans la première phase, il a dû se former le sel de potassium de la salicylcarbamidoxime qui, par une réaction interne, s'est changé en cyanate de potasse et ses produits d'hydrolyse, en oxime et en indoxazène.

La facile formation de ce dernier corps amène à penser à une formation transitoire d'un composé de formule

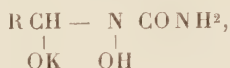


qui se décomposerait en

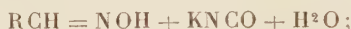


Par analogie, ainsi que nous l'avons déjà signalé, l'action de la potasse sur les carbamidoximes en général pourrait

s'expliquer probablement par la formation d'un composé



se décomposant en



on comprendrait alors la formation des oximes α .

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION ALCOOLIQUE.

La réaction dans l'alcool est très incommode à suivre à cause de la difficulté d'obtenir des corps cristallisés ou faciles à purifier. Aussi a-t-on dû opérer à des basses températures; mais alors la lenteur des réactions qui s'accomplissent favorise l'éclosion de dérivés secondaires; c'est presque uniquement le résultat de telles réactions que nous avons pu observer : carbonate et bicarbonate de potasse, nitrile et polynitrile salicylique.

Quand on ajoute à une solution alcoolique de salicylal-carbamidoxime (1^{mol}), composé acide à la phthaléine, une solution alcoolique de potasse, on peut observer, avec quelque difficulté d'ailleurs, un virage de la phthaléine quand 1^{mol} a été ajoutée (poids moléculaire ainsi déterminé : 175; calculé : 180). Il se forme donc probablement le sel de potassium du dérivé, mais ce sel ne tarde pas à se détruire, la liqueur émet une forte odeur d'ammoniaque et il se forme peu à peu un produit gélatineux insoluble et très impur.

Pour essayer d'obtenir ce composé à l'état de pureté, l'opération a été conduite à -10° avec des solutions exactement équimoléculaires; la précipitation a alors été très lente et, malgré le refroidissement énergique, il y a eu dégagement d'ammoniaque. Le précipité formé se composait d'un mélange de carbonate et de cyanate de potasse,

ce dernier reconnaissable à la réaction bleue qu'il donne avec le chlorure ferrique en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Le liquide alcoolique, séparé de ce précipité, a été évaporé sous pression réduite : il est resté un liquide huileux brun qui fut repris par l'éther, après addition d'un peu d'eau. On obtient ainsi deux couches :

α . La couche étherée, séchée sur le sulfate de soude, a été évaporée et le résidu huileux soumis à la distillation sous une pression de 20^{mm}; il est passé alors vers 165° un liquide qui s'est concrété et qui, recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, a fourni de longues aiguilles fondant vers 95°; c'est du nitrile salicylique, identifié par l'analyse.

Dosage d'azote. — 0^g,1620 donnent 17^{cm³},1 d'azote à 22° sous 764^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁷ H ⁵ ON.	Trouvé.
N	11,77	11,94

De plus ce corps a été dissous dans l'acide azotique fumant et, le mélange jeté dans l'eau, on a ensuite extrait au benzène la solution aqueuse. La solution benzénique ainsi obtenue, partiellement évaporée et additionnée d'éther de pétrole, a laissé précipiter des aiguilles fondant à 179° : c'est du dinitrosalicylnitrile de Meyer.

La portion de (α) qui n'avait point distillé a été extraite au benzène chaud pour achever de la débarrasser du nitrile; par refroidissement, elle s'est prise en une masse cristalline jaune fondant vers 300°, presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone; c'est probablement du polynitrile salicylique, décrit par Grimaud (1). Comme ce dernier corps, en effet, il est légèrement soluble dans le pi-

(1) GRIMAUD, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 26.

nène bouillant d'où il précipite à froid; il est également soluble dans l'acide sulfurique d'où une addition d'eau le fait précipiter.

β. La couche aqueuse a été acidifiée et extraite à l'éther; la couche éthérée par évaporation a donné du nitrile salicylique fondant vers 96° et formant du dinitrosalicylnitrile fondant à 179°, par action de l'acide azotique fumant; la couche aqueuse devait donc contenir le sel de potassium de ce nitrile.

Il est permis d'après ces résultats de supposer que la réaction se passe ici d'une façon analogue à celle qui a lieu en solution aqueuse. Mais le composé intermédiaire, l'indoxazène, probablement peu stable au moment de sa formation, se détruit en présence du cyanate alcalin en solution alcoolique, pour donner le nitrile, ou un polynitrile, ou le sel de nitrile, tandis que dans ce dernier cas l'acide cyanique se décompose avec mise en liberté d'ammoniaque.

CHAPITRE IV.

Préparation et propriétés générales des carbamidoximes déduites de quelques aldéhydes.

Outre les carbamidoximes que nous venons d'étudier il m'a été possible, en étendant la réaction à d'autres aldéhydes, de préparer des corps que leur mode de formation et leur composition permettent de regarder comme possédant une fonction analogue.

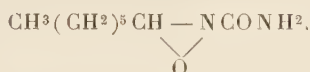
Toutes les aldéhydes aromatiques que j'ai soumises à ce traitement se sont prêtées facilement à la production d'une carbamidoxime; de même le furfurol.

Au contraire, les aldéhydes aliphatiques n'ont point, en général, paru réagir : les essais effectués sur le formol, l'acétaldéhyde, le valéral, l'hydrate de chloral, l'acroléine ont conduit à autant d'échecs; seul l'œnanthol m'a donné, et même assez facilement, un composé qui paraît être de

même nature que les dérivés obtenus dans la série aromatique.

Quant à la préparation de ces dérivés, elle s'opère de la même façon que pour la benzalcarbamidoxime : on ajoute à une solution d'oxyurée (1^{mol}) préparée en prenant les précautions déjà indiquées, l'aldéhyde ($0^{\text{mol}}, 5$), puis généralement un peu d'acide azotique dilué. On abandonne le mélange à lui-même, la température ne dépassant pas 20° . Le dérivé de condensation ne tarde pas à se former et, étant insoluble dans l'eau, précipite de la solution; on l'essore au bout de quelques heures et on le traite comme il est indiqué dans chaque cas particulier.

OENANTHOLCARBAMIDOXIME



La précipitation de ce dérivé s'opère dès le commencement et se poursuit lentement : le précipité essoré est mis à cristalliser à plusieurs reprises dans le xylène bouillant. On obtient ainsi un composé inodore, fondant à 85° - 86° , soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, mais insoluble dans l'eau.

La composition de ce corps, déduite des analyses, correspond à la formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$ et conduit à le regarder comme une carbamidoxime.

Analyse :

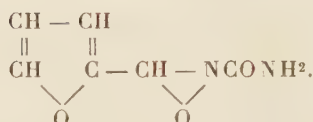
I. $0^{\text{g}}, 2395$ donnent $0^{\text{g}}, 2074$ H^2O et $0^{\text{g}}, 4895$ CO^2 .

II. $0^{\text{g}}, 1633$ donnent $22^{\text{cm}^3}, 9$ d'azote à 18° sous 773^{mm} .

D'où, en centièmes :

	Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2\text{N}^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
H	9,30	9,62	»
C	55,81	55,74	»
N	16,28	»	16,37

FURFUROL-CARBAMIDOXIME



La précipitation se fait facilement; cristallisé dans l'alcool et l'eau ou l'eau bouillante, le benzène ou le toluène, ce composé forme des aiguilles fondant avec décomposition à 144°-145°.

L'analyse montre que ce composé a la formule $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3\text{N}^2$ d'une carbamidoxime du furfurol.

Analyse :

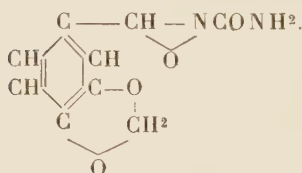
I. 0^g, 2288 donnent 0^g, 0812 H^2O et 0^g, 3903 CO^2 .

II. 0^g, 1392 donnent 22^{cm}³ d'azote à 16° sous 765^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3\text{N}^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
H	3,89	3,95	»
C	46,75	46,52	»
N	18,18	»	18,43

CARBAMIDOXIME DU PIPÉRONAL



La précipitation un peu lente se fait facilement, et le composé obtenu est cristallisé dans l'alcool où il est peu soluble à froid. Ce sont des prismes légers se décomposant à 156°-157°.

A l'analyse, ce corps présente une composition correspondant à la formule $C^9H^8O^4N^2$ d'une carbamidoxime du pipéronal.

Analyse :

I. 0^g, 2174 donnent 0^g, 0773 H²O et 0^g, 4102 CO².

II. 0^g, 2331 donnent 26^{cm}³, 7 d'azote à 17° sous 764^{mm}.

D'où, en centièmes :

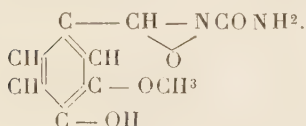
	Calculé pour C ⁹ H ⁸ O ⁴ N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H	3,84	3,95	»
C	51,92	51,46	»
N	13,46	»	13,28

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide employé.....	10 ^g , 92
Matière employée.....	0 ^g , 457
Abaissement.....	0°, 74

	Calculé.	Trouvé.
M.....	208	220

CARBAMIDOXIME DE LA VANILLINE



Le précipité qui se forme est toujours souillé d'une résine dont il est très difficile de le séparer. Pour obtenir ce composé à l'état cristallisé, on le met à dissoudre dans l'alcool bouillant d'où il précipite sous forme de prismes massifs, fondant avec décomposition à 133°-134°. En dissolution alcoolique, il colore le chlorure ferrique comme le fait la vanilline.

A l'analyse ce corps se présente comme ayant la formule $C^9H^{10}O^4N^2$ d'une carbamidoxime de la vanilline.

Analyse :

I. $0^g, 2183$ donnent $0^g, 1000$ H^2O et $0^g, 4117$ CO^2 .

II. $0^g, 2225$ donnent 26^{cm^3} d'azote à $18''$ sous 763^{mm} .

D'où, en centièmes :

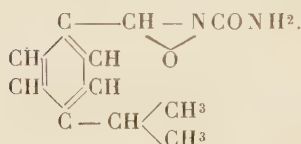
	Calculé pour $C^9H^{10}O^4N^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	4,76	5,09	»
C.....	51,43	51,44	»
N.....	13,34	»	13,46

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide employé.....	$10^g, 25$
Matière employée.....	$0^g, 4175$
Abaissement.....	$0^o, 72$

	Calculé.	Trouvé.
M.....	210	221

CUMINALCARBAMIDOXIME



La précipitation de ce composé est très lente et s'opère encore au bout de plusieurs jours ; le composé obtenu est mis à cristalliser dans l'alcool : il se forme des prismes plats fondant à 121^o-122^o , très solubles dans le chloroforme et inodores.

A l'analyse, ce composé se présente comme ayant la formule $C^{11}H^{14}O^2N^2$ d'une carbamidoxime du cuminol.

*Analyse :*I. 0^g,2760 donnent 0^g,1734 H²O et 0^g,6453 CO².II. 0^g,1592 donnent 19^{cm}³ d'azote à 17^o,5 sous 770^{mm}.

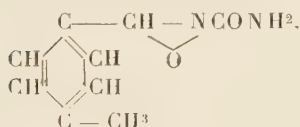
D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁴ O ² N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H	6,79	6,98	»
C	64,08	63,77	»
N	13,59	»	13,90

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique :

Acide employé..... 10^g,35Matière employée..... 0^g,3552Abaissement..... 0^o,63

	Calculé.	Trouvé.
M.....	206	212

p.TOLUALCARBAMIDOXIME

Comme dans le cas précédent, la précipitation de ce composé se fait très lentement et ce n'est qu'au bout de plusieurs jours que les cristaux en aiguilles qui se sont formés ont été essorés. Le produit obtenu a été mis à cristalliser dans l'alcool et lavé au benzène ; il se présente sous forme de prismes légers et brillants fondant à 142^o-143^o avec une forte décomposition.

A l'analyse, ce composé se présente comme ayant la formule C⁹H¹⁰O²N² d'une carbamidoxime de l'aldéhyde *p*.toluique.

*Analyse :*I. 0^g, 2290 donnent 0^g, 1156 H²O et 0^g, 5069 CO².II. 0^g, 2029 donnent 28^{cm}³, 2 d'azote à 19° sous 756^{mm}.

D'où, en centièmes :

	Calculé pour C ² H ¹⁰ O ² N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	5,61	5,61	»
C.....	60,67	60,67	»
N.....	15,78	»	15,79

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique :

Acide employé.....	9 ^g , 33
Matière employée.....	0 ^g , 298
Abaissement.....	0° 665

	Calculé.	Trouvé.
M.....	178	187

CHAPITRE V.

Étude de la diméthylcétonecarbamidoxime.

PRÉPARATION.

Quand on fait agir la diméthylcétone sur la dissolution étendue d'oxyurée préparée de la façon que nous avons déjà indiquée, il ne se produit que peu ou pas de précipité, le composé qu'on doit obtenir étant notablement soluble dans l'eau. Il convient d'opérer au sein de solutions concentrées.

35^g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous à la température ordinaire dans 60^{cm}³ d'eau sont placés dans un ballon traversé par un courant d'air qui arrive par un tube plongeant jusqu'au fond; dans ce tube on fait tomber goutte à goutte une dissolution glacée de 41^g de cyanate de potassium dans 80^{cm}³ d'eau.

L'ensemble de l'appareil est plongé dans un bain de glace et de sel, et l'on règle l'arrivée du cyanate de telle façon que la température du liquide renfermé dans le ballon ne dépasse pas -10° .

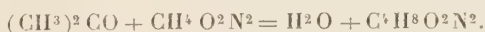
Lorsque le mélange est fait, on ajoute en une seule fois 30^s environ d'acétone et on laisse le contenu du ballon revenir à la température ordinaire, puis au bout de quelques heures on évapore l'eau sous pression réduite à la plus basse température possible.

On obtient de cette façon un mélange cristallisé de chlorure de potassium et du dérivé cherché; ce dernier est séparé en reprenant le tout par le benzène bouillant dans lequel il est soluble. On le purifie par plusieurs cristallisations dans ce dissolvant.

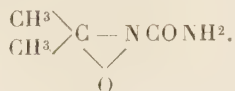
Ce composé est très bien cristallisé en prismes massifs fondant à 118° - 119° . Il est soluble dans l'eau, qui, à la température de 16° - 17° , en dissout 6^s, 2 dans 100^{cm}³, soluble dans l'alcool (10 pour 100 environ), dans l'acétone, le benzène chaud; peu soluble dans l'éther, un peu plus dans l'acétate d'éthyle, à peu près insoluble dans le benzène froid.

Il ne donne aucune réaction colorée avec le chlorure ferrique.

Sa formule, déduite des résultats analytiques, est $C^4H^8O^2N^2$; c'est donc un produit de condensation formé suivant l'équation



Par analogie avec les composés formés dans les mêmes conditions avec les aldéhydes, je lui ai donné la formule d'une carbamidoxime



Analyse :

- I. 0^g,3379 donnent 0^g,2150 H²O et 0^g,5115 CO².
 II. 0^g,1274 » 25^{cm}³,5 d'azote à 15°,5 sous 761^{mm}.
 III. 0^g,1399 » 29^{cm}³,4 d'azote à 17° sous 765^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁴ H ⁸ O ² N ² .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
H.....	6,90	7,07	»	»
C.....	41,38	41,29	»	»
N.....	24,14	»	24,17	24,38

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé.....	15 ^g ,25
Matière employée.....	0 ^g ,250
Abaissement.....	0°,55

	Calculé.	Trouvé.
M.....	116	116

Pour vérifier la formule donnée à ce composé, je l'ai soumis à l'action des principaux réactifs que j'avais déjà essayés sur les homologues aldéhydiques.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

L'acide chlorhydrique en solution aqueuse, qui, en agissant sur les carbamidoximes d'aldéhydes, produit une décomposition de ces corps avec formation de nitrile, d'anhydride carbonique et de chlorure d'ammonium, a, sur le dérivé acétonique, une action totalement différente.

Grâce au remplacement de l'hydrogène uni au carbone dans le groupement CH—N par un radical, la réaction



devient analogue à celle qui se fait dans le cas des oximes,

où, sous l'action de l'acide chlorhydrique, il se produit une scission avec formation de chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'aldéhyde ou de la cétone qui avait donné naissance à l'oxime.

50^g de dérivé cétonique ont été placés dans un cristalliseur contenant 250^{cm}³ d'acide chlorhydrique à 23° B. Après que la dissolution eut été complète, le tout a été placé sous une cloche, au-dessus de chaux vive et d'acide sulfurique et maintenu à basse pression.

Au bout de quatre jours, la cloche fut ouverte; le liquide contenu dans le cristalliseur était presque totalement évaporé et il s'était formé de beaux cristaux quadrangulaires qui, chauffés, suintaient dès 110° et se décomposaient nettement vers 130°. Ces cristaux étaient solubles dans l'eau et l'alcool absolu, insolubles dans l'éther et le benzène. En outre, dans la cloche régnait une forte odeur de phorone et d'oxyde de mésityle.

Les cristaux, à l'analyse, se sont comportés comme étant constitués par du chlorhydrate d'oxyurée, composé déjà obtenu par Francesconi et Parrozzani (¹). Ceux-ci l'ont préparé en évaporant dans le vide une solution d'oxyurée dans l'acide chlorhydrique; ce qui exige la préparation préalable, fort laborieuse, de l'oxyurée; ici, au contraire, il est possible d'obtenir ces cristaux sans grande difficulté et en quantité assez considérable; l'action de l'acide chlorhydrique est, en effet, presque quantitative; à peine se produit-il un peu de chlorure d'ammonium qu'il est facile de séparer en reprenant par de l'alcool absolu.

PROPRIÉTÉS DU CHLORHYDRATE D'OXYURÉE.

Contrairement aux indications des auteurs qui l'ont découvert, la dissolution de ce corps dans l'eau ne donne

(¹) FRANCESCONI et PARROZZANI, *Gazz. ch. it.*, t. XXXI, 1901, p. 340.

aucune coloration avec le chlorure ferrique. Il se présente comme un sel, dans lequel l'oxyurée joue le rôle d'une base faible et qui, par suite, est acide à la phtaléine; son acidité peut donc être dosée en présence de ce colorant, et la détermination que l'on peut opérer ainsi correspond bien à la formule



attribuée à ce corps.

	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	112,5	112,9

D'autre part, il possède les propriétés réductrices de l'oxyurée; il décompose, en particulier, immédiatement à froid la liqueur de Fehling.

Maintenu longtemps au bain-marie, il se produit une lente décomposition avec dégagement de vapeurs blanches et il reste un solide qui ne réduit plus la liqueur de Fehling, mais dégage à chaud, dans ce cas, une forte odeur d'ammoniaque.

Le chlorhydrate d'oxyurée a été, outre la détermination de son acidité, identifié en dosant l'azote et le chlore qu'il contient.

Analyse :

I. 0^g, 1030 donnent 22^{cm}³, 3 d'azote à 20° sous 755^{mm}.

II, 0^g, 2295 correspondent à 2^{cm}³, 044 de liqueur d'argent normale;

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $\text{CO}^2\text{N}^2\text{H}^3\text{Cl}$.	Trouvé.	
		I.	II.
N.....	24,89	24,47	»
Cl.....	31,51	»	31,57

La base de ce sel a gardé toutes ses propriétés vis-à-vis des aldéhydes ou des cétones.

En mettant ce sel en suspension dans l'acétone, et en

chauffant doucement, il s'est fait une combinaison avec départ de gaz chlorhydrique; la solution acétonique, évaporée en partie, a été ensuite additionnée d'éther; il s'est précipité des cristaux massifs, fondant à 118°-119°, qui sont constitués par de l'acétonecarbamidoxime, ainsi que le montre une cryoscopie.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé.....	16 ^g ,35	
Matière employée.....	0 ^g ,3165	
Abaissement.....	0°,67	
	Calculé.	Trouvé.
Poids moléculaire.....	116	113

On obtient donc directement dans ce cas une réaction inverse de celle que donne l'acide chlorhydrique sur l'acétonecarbamidoxime.

Ce sel peut, d'ailleurs, servir à préparer d'autres carbamidoximes, après mise en liberté préalable de sa base. C'est ainsi qu'une solution du chlorhydrate neutralisée exactement par la potasse en présence de phtaléine et additionnée de quelques gouttes d'aldéhyde benzylique a laissé se former un précipité de longues aiguilles fondant à 124° : c'est de la benzalcarbamidoxime, ainsi que le montre une cryoscopie. Le rendement, fort bon, est d'environ 80 pour 100.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique.

Acide employé.....	10 ^g ,23	
Matière employée.....	0 ^g ,2327	
Abaissement.....	0°,52	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	164	170

Il y a donc là un excellent moyen de préparation des carbamidoximes, quand on veut s'affranchir de la prépa-

ration préalable du mélange d'oxyurée telle que nous l'avons indiquée; de plus, on peut trouver dans cette réaction une nouvelle preuve du fait, que nous avons annoncé, que c'est l'oxyurée basique qui agit sur les aldéhydes et cétones.

ACTIONS RÉDUCTRICES.

J'ai essayé sur l'acétonecarbamidoxime l'action de l'amalgame de sodium en solution acétique faiblement acide, méthode qui avait permis à Goldschmidt ⁽¹⁾ d'obtenir l'isopropylamine à partir de l'acétoxime. J'ai essuyé ici un échec complet; la réduction ne se fait pas dans de pareilles conditions, et je n'ai trouvé, à la fin de l'opération, que le produit primitif inaltéré.

Au contraire, l'amalgame d'aluminium donne ici, comme chez les autres carbamidoximes, une réduction facile et production d'une urée substituée qui est l'*isopropylurée*.

15^g d'acétonecarbamidoxime, dissous dans 20^{cm}³ environ d'alcool à 75°, ont été versés sur 7^g d'aluminium amalgamé par le procédé déjà indiqué en pareil cas. La réaction commence immédiatement avec formation d'une boue grisâtre d'alumine; on la laisse se poursuivre à la température ordinaire.

Au bout de trois jours, tout l'aluminium a disparu; on essore l'alumine qu'on extrait ensuite à l'alcool bouillant et l'on évapore sous basse pression tous les liquides alcooliques qui dégagent une odeur ammoniacale. Il reste un composé blanc qu'on reprend à l'acétone où il est complètement soluble et qui pèse environ 4^g.

A l'état brut, le composé fond mal vers 90°-92° et est constitué par un mélange de composé primitif et de produit de la réaction.

(1) GOLDSCHMIDT, *Ber.*, t. XX, 1887, p. 728.

La séparation de ces deux substances se fait en opérant une série de cristallisations fractionnées dans l'acétate d'éthyle : procédé assez laborieux et peu avantageux qu'on est réduit à employer, ces deux corps ayant à peu près les mêmes dissolvants. Il reste finalement un composé en aiguilles blanches, fondant à 154° , soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, le benzène bouillant et l'acétone, un peu moins dans l'acétate d'éthyle et peu dans l'éther et le benzène froid.

A l'analyse, ce composé se comporte comme ayant la formule $C^4H^{10}ON^2$; sa composition m'a conduit à le regarder comme étant l'*isopropylurée*



Analyse :

- I. 0^g, 1832 donnent 0^g, 1644 H²O et 0^g, 3136 CO².
 II. 0^g, 1046 » 25^{cm}³, 8 d'azote à 19° sous 749^{mm};

d'où, en centièmes :

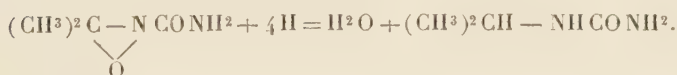
	Calculé pour C ⁴ H ¹⁰ ON ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	9,80	9,97	»
C.....	47,05	46,69	»
N.....	27,45	»	27,72

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé.....	10 ^g , 14
Matière employée.....	0 ^g , 2770
Abaissement.....	1°, 04

	Calculé.	Trouvé.
M.....	102	103

L'équation qui rend compte de la réaction est donc :



ACTION DES BASES.

J'ai essayé l'action de la potasse en solution aqueuse et alcoolique. Dans les deux cas j'ai obtenu, comme dans le cas des dérivés aldéhydiques, formation de cyanate de potassium et mise en liberté d'oxime acétonique.

Action de la potasse aqueuse.

10^g d'acétonecarbamidoxime ont été placés dans 56^{cm³} d'une solution renfermant la quantité juste équimoléculaire de potasse (1^{mol}, 54 par litre). La dissolution se fait en agitant à la température ordinaire en même temps que, dans la liqueur, il y a formation de cyanate de potassium, qu'il est possible de reconnaître par sa réaction colorée sur le chlorure ferrique en présence du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Au bout de quelques heures, on extrait le mélange à l'éther et la solution étherée est séchée sur du sulfate de soude, puis évaporée en majeure partie; le résidu est ensuite additionné d'éther de pétrole.

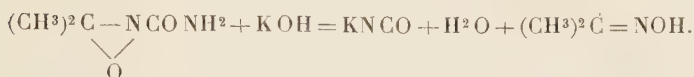
Au bout de quelque temps, il précipite de gros cristaux en prismes quadrangulaires fondant vers 64°, en même temps que de longs prismes fondant au même point; on est en présence du même corps, de l'*acétoxime*, ainsi que le montre la cryoscopie.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé est l'acide acétique.

	I.	II.
Acide employé.....	15 ^g , 42	14 ^g , 83
Matière employée....	0 ^g , 2545	0 ^g , 1690
Abaissement.....	0°, 89	0°, 60
		Trouvé.
	Calculé.	I. II.
M.....	73	72 74

I se rapporte aux longs prismes et II aux prismes massifs.

L'équation représentant la réaction est donc :



Quand on opère en présence d'un excès de potasse, la réaction est la même; le dérivé acétonique se dissout très rapidement; on sature ensuite la solution de gaz carbonique, puis on extrait à l'éther et l'on obtient finalement de l'acétoxime en gros cristaux fondant à 63°-64°.

Action de la potasse alcoolique.

10^g d'acétonecarbamidoxime, dissous dans 100^{cm³} d'alcool, sont additionnés de la quantité équimoléculaire de potasse également en solution alcoolique. Il se forme immédiatement un précipité blanc abondant sans que la température s'élève d'ailleurs d'une façon sensible. Le précipité, essoré et lavé à l'éther, pèse 6^g environ; il est constitué par du *cyanate de potassium*, ainsi que le montre la réaction colorée qu'il donne avec le chlorure ferrique en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce précipité a été en outre identifié en le transformant en urée fondant à 132°, et en déterminant son poids moléculaire par l'action de l'acide sulfurique, action se produisant suivant l'équation



Analyse. — 1^g,866 de ce cyanate ont été versés dans 50^{cm³} d'une solution sulfurique contenant 0^{mol},489 par litre; le tout a été chauffé de façon à chasser l'anhydride carbonique formée; on a ensuite ajouté peu à peu, jusqu'à neutralisation à l'hélianthine, 9^{cm³} de potasse au titre de

0^{mol}, 367 par litre; d'où :

	Calculé.	Trouvé.
M.....	81,2	81,8

La solution alcoolique séparée du cyanate, après évaporation sous basse pression, abandonne des cristaux qui sont ensuite repris par l'éther de pétrole. C'est de l'acétoxime fondant vers 62° qui, en solution éthérée, fournit, sous l'action du gaz chlorhydrique, un précipité très déliquescent. Je l'ai identifié par cryoscopie.

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé.....	14 ^e , 47	
Matière employée.....	0 ^e , 2054	
Abaissement.....	0°, 73	
	Calculé.	Trouvé.
M.....	73	76

L'équation est donc la même qu'en solution aqueuse.

REMARQUE I. — L'acétone ordinaire a été la seule cétone que j'aie pu condenser avec l'oxyurée dans les conditions que j'ai indiquées pour celle-ci : des essais faits avec la méthyléthylcétone et l'acétophénone m'ont conduit à des échecs complets.

REMARQUE II. — *Déplacement des aldéhydes et cétones dans les carbamidoximes.* — On sait que, dans quelques dérivés des aldéhydes, on peut, dans certaines conditions, provoquer le déplacement de l'aldéhyde ou de l'acétone combinée en se servant d'une autre aldéhyde, ce qui rappelle les exemples classiques de déplacement des bases dans les sels. C'est ainsi qu'on a pu préparer des sucres en formant d'abord leurs phénylhydrazones, puis en chassant le sucre combiné à la phénylhydrazine avec la benzaldéhyde dont l'affinité pour cette base est plus grande.

Il était intéressant de voir si le même fait pouvait se

retrouver chez les carbamidoximes. Pour le vérifier, je me suis adressé à l'acétonecarbamidoxime, dans laquelle l'acétone paraît être moins étroitement liée au reste de la molécule que les aldéhydes dans les composés analogues, puisque l'acide chlorhydrique y produit une facile séparation; j'ai donc cherché si, avec une dissolution d'acétonecarbamidoxime, il n'était pas possible d'obtenir, en y ajoutant de la benzaldéhyde, de la benzalcarbamidoxime; c'est ce que l'expérience m'a montré. La formation de la benzalcarbamidoxime a été assez lente, on l'a obtenue au bout de quelques jours, très bien cristallisée et fondant à 124° , et l'on a pu l'identifier par un dosage d'azote.

Dosage d'azote. — $0^{\text{g}}, 1011$ donnent $14^{\text{cm}^3}, 2$ d'azote à 16° sous 775^{mm} ; d'où, en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
	pour $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^2\text{N}^2$.	
N.....	17,07	16,61

TROISIÈME PARTIE.

PRÉPARATION ET ACTION SUR LES ALDÉHYDES DE LA DIPHÉNYLOXYURÉE DISSY MÉTRIQUE, DE L'OXYURÉTHANE ET DE L'ISURÉTINE.

Je diviserai cette Partie de mon travail en deux Chapitres : dans un premier Chapitre j'étudierai la préparation de la diphenyloxyurée dissymétrique, son action sur les aldéhydes et les conclusions qu'il convient de tirer des faits observés; puis, dans un deuxième Chapitre, j'examinerai rapidement l'action sur les aldéhydes de l'oxyuréthane et de l'isurétine.

CHAPITRE I.

Action de la diphényloxyurée dissymétrique
sur les aldéhydes et cétones.

PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYLOXYURÉE DISSYMMÉTRIQUE.

Dans toutes les préparations que j'ai essayées pour ce réactif, le point de départ a été le chlorure diphénylcarbamique dont la formule est :



Ce composé s'obtient facilement en mélangeant de la diphénylamine (2^{mol}) dissoute dans le toluène avec du chlorure de carbonyle (1^{mol}) en solution à 20 pour 100 dans ce même dissolvant. Bien que la réaction ne soit pas immédiate, il est bon de ne faire le mélange que par petites portions, car, une fois commencée, elle se poursuit rapidement avec élévation de température et risquerait de s'emballer. Le mélange terminé, on achève la réaction en portant au bain-marie pendant une demi-heure, puis on filtre pour séparer la dissolution du chlorhydrate de diphénylamine formé.

Le filtrat est évaporé et le résidu repris par l'alcool bouillant. Dans ce dissolvant refroidi, le composé cherché cristallise. Les rendements sont presque quantitatifs.

La préparation de la diphényloxyurée a été faite par réaction du chlorure diphénylcarbamique (1^{mol}) sur le chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}) en présence d'une quantité d'alcali suffisante pour salifier l'acide chlorhydrique qui se forme.

Au sein de l'alcool, la réaction conduit à des résultats médiocres, à cause de l'insolubilité relative des substances

réagissantes dans ce dissolvant. Il vaut mieux opérer de la façon suivante :

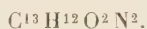
Du chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}) finement pulvérisé est mélangé à sec avec du carbonate de potassium (1^{mol}) également en poudre fine; ce mélange est ensuite recouvert d'une solution étherée contenant du chlorure diphénylcarbamique (1^{mol}). Aucune réaction ne se produit en l'absence d'eau; au contraire, en ajoutant quelques centimètres cubes de ce liquide et en agitant, on voit la dissolution surnageante se troubler, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique; toutefois la réaction n'est jamais tumultueuse. On agite pendant une demi-heure environ, puis le mélange est abandonné à lui-même. Au bout de quelques heures, on filtre, on lave à l'eau le produit solide obtenu et on le fait cristalliser, soit dans le benzène, soit dans l'acétate d'éthyle. Le rendement assez médiocre est d'environ 50 pour 100.

PROPRIÉTÉS.

Cristallisé dans le benzène, ce composé se présente en aiguilles se décomposant à 135° , solubles dans l'alcool et l'eau bouillante, à peu près insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'éther.

Avec le chlorure ferrique en solution alcoolique il donne une coloration bleue intense, que fait disparaître l'acide chlorhydrique. Il est sans action sur la liqueur de Fehling.

A l'analyse, ce composé se présente comme ayant la formule :



Analyse :

- I. $0^{\text{g}}, 2447$ donnent $0^{\text{g}}, 1202$ H^2O et $0^{\text{g}}, 6114$ CO^2 .
 II. $0^{\text{g}}, 2700$ » $28^{\text{cm}^3}, 8$ d'azote à $16^{\circ}, 5$ sous 747^{mm} ;

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2N^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	5,27	5,50	»
C.....	68,42	68,14	»
N.....	12,28	»	12,12

Cryoscopie. — Le dissolvant employé a été l'acide acétique.

Acide employé.....	11 ^g ,84
Matière employée.....	0 ^g ,4660
Abaissement.....	0°,66

	Calculé.	Trouvé.
M.....	228	232

Cristallisé dans l'acétate d'éthyle, il se présente sous forme de prismes massifs légèrement rosés, se décomposant d'abord vers 100° pour se reprendre en masse et se décomposer une deuxième fois vers 130°. Ces cristaux s'effleurissent rapidement à l'air et ne diffèrent des premiers que par l'existence d'eau de cristallisation. Cette eau peut d'ailleurs être enlevée à la température ordinaire dans le vide sulfurique.

L'analyse conduit à lui attribuer la formule :



Analyse :

I. 0^g,2396 donnent 0^g,1350 H^2O et 0^g,5190 CO^2 .

II. 1^g,2274 perdent à la dessiccation 0^g,1704 H^2O ;

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2N^2 + 2H^2O$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	6,06	6,26	»
C.....	59,09	59,08	»
H^2O	13,64	»	13,87

REMARQUE. — Les liqueurs mères, abandonnées à elles-

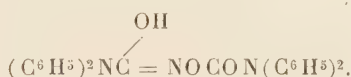
mêmes, laissent se précipiter lentement des cristaux qui, après dissolution dans le toluène, forment des prismes rosés.

Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, plus dans l'alcool; peu solubles dans l'acide acétique froid, ils y sont plus solubles à chaud et peuvent rester assez facilement en sursaturation, ce qui m'a permis de faire une cryoscopie dans ce dissolvant. Ils ne donnent pas de coloration avec le chlorure ferrique et se décomposent vers 160°.

Le mode de production et l'analyse me conduisent à donner à ce composé la formule d'un tétraphényloxybiuret :



ou d'une diphenylcarbamidodiphenyloxyurée :



Analyse :

I. 0^g, 2760 donnent 0^g, 1248 H²O et 0^g, 7406 CO².

II. 0^g, 2630 » 23^{cm}³ d'azote à 17°, 5 sous 750^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ²⁶ H ²¹ O ³ N ³ .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	4,96	5,02	»
C.....	73,76	73,18	»
N.....	9,93	»	10,00

Cryoscopie. — Le dissolvant a été l'acide acétique dans les conditions indiquées précédemment.

Acide employé.....	9 ^g , 72
Matière employée.....	0 ^g , 5830
Abaissement.....	0°, 55

	Calculé.	Trouvé.
M.	423	425

(

)

Ce composé ne se trouvant pas dans l'ordre d'études que je poursuis, je n'en ai pas continué l'examen.

ACTION DE LA DIPHÉNYLOXYURÉE SUR L'ACÉTONE
ET QUELQUES ALDÉHYDES AROMATIQUES.

La diphényloxyurée dissymétrique se dissout dans l'acétone et en précipite sans avoir subi d'altération; il ne paraît donc pas y avoir d'union directe.

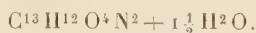
Le même fait se passe avec l'aldéhyde benzylique dans laquelle on peut mettre ce composé à cristalliser; on l'obtient, dans ce cas, identique aux cristaux formés dans l'acétate d'éthyle.

Des essais ont été également faits en dissolvant la diphényloxyurée dans l'aldéhyde benzylique et ajoutant ensuite quelques gouttes de pipéridine. Le mélange fut abandonné à lui-même, et, au bout de quelques semaines, en le reprenant par l'éther, il a été possible de retirer la presque totalité de l'aldéhyde d'une part, et, d'autre part, de la diphényloxyurée, d'où l'on était parti.

Dans l'aldéhyde cinnamique, on constate également dissolution à chaud et précipitation à froid de paillettes qui, après recristallisation dans le benzène, se décomposent à 134° et colorent en bleu le chlorure ferrique; c'est donc le composé primitif.

Dans l'aldéhyde anisique, la diphényloxyurée, dissoute à chaud, précipite à froid sous forme de prismes allongés, suintant fortement dès 85°-90° et se décomposant à 116°-118°. Ils sont solubles dans l'alcool et donnent, dans ce dissolvant, avec le chlorure ferrique une coloration bleue. Dissous dans le benzène, ils cristallisent en aiguilles identiques avec le composé de départ.

L'analyse conduit à leur donner la formule :



Analyse :

- I. 0^g, 2413 donnent 22^{cm}³, 3 d'azote à 11°, 5 sous 770^{mm}.
 II. 0^g, 1925 » 18^{cm}³, 3 » à 16° sous 776^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ²⁰ H ³⁰ O ² N ¹ .	Trouvé.	
		I.	II.
N.....	10,98	11,06	11,05

Dans aucun cas il n'y a donc eu combinaison. En présence de pipéridine les mêmes faits se reproduisent.

ACTION SUR L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE.

Avec l'acétaldéhyde, la diphényloxyurée dissoute a donné une addition moléculaire.

Quand, dans l'aldéhyde fraîchement préparée et refroidie à — 15°, on ajoute de la diphényloxyurée, il y a d'abord dissolution, puis précipitation presque immédiate d'une substance pulvérulente qui reste insoluble dans un excès de dissolvant.

On essore et on lave à l'éther ce composé qui, séché à l'air, ne sent plus l'aldéhyde. Il se décompose à 129°-130°.

Ce composé paraît très instable dans les dissolvants; l'eau le décompose presque immédiatement en donnant de la diphényloxyurée qui colore en bleu le chlorure ferrique et de l'aldéhyde acétique, reconnaissable à son odeur et à son action sur la fuchsine décolorée par réduction; l'éther et le benzène, qui, à froid, ne paraissent avoir que peu d'action, provoquent la décomposition à l'ébullition et laissent se déposer par refroidissement des cristaux de diphényloxyurée se décomposant à 135°. L'alcool et l'acide acétique le dissolvent à froid avec décomposition.

La formule de ce corps, déduite de l'analyse, est .



Analyse. — 0^g, 2129 donnent 0^g, 1126 H²O et 0^g, 5153 CO²; d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ¹³ H ¹⁶ O ³ N ² .	Trouvé.
H.....	5,58	5,88
C.....	66,18	66,01

À la température ordinaire, ce composé n'est pas altéré même dans le vide sulfurique; au contraire, une décomposition avec formation d'aldéhyde qui s'évapore et de diphényloxyurée se fait assez vite à 50° dans le vide.

0^g, 4749 perdent dans ces conditions 0^g, 0753 :

	Calculé.	Trouvé.
Perte pour 100.....	16,18	15,84

Le résidu se décomposant vers 134° est bien de la diphényloxyurée, ainsi que le montre l'analyse.

Analyse :

I. 0^g, 1655 donnent 0^g, 0814 H²O et 0^g, 4170 CO².

II. 0^g, 1809 » 19^{cm}³, 2 d'axote à 17° sous 775^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ¹³ H ¹² O ² N ² .	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	5,27	5,47	»
C.....	68,42	68,72	»
N.....	12,28	»	12,47

Quand, au lieu de prendre de l'aldéhyde énergiquement refroidie, on prend celle-ci à la température ordinaire, la diphényloxyurée s'y dissout et, par évaporation spontanée, on obtient une huile qu'on amène à cristalliser en y mettant un germe.

On a ainsi un mélange de corps se décomposant, l'un

à 95°-100°, puis vers 130°, identique avec le composé primitif et dont on se débarrasse en lavant à l'éther dans lequel il est légèrement soluble, l'autre se décomposant vers 150°. Ce dernier, peu soluble dans l'alcool froid, est plus soluble dans ce réactif chaud; on peut donc s'en servir pour le faire cristalliser et on l'obtient alors en prismes se décomposant à 152°, colorant faiblement le chlorure ferrique et ne décomposant pas la liqueur de Fehling. Malheureusement, tout en étant plus stable que le composé précédemment décrit, ce corps est décomposé par les réactifs chauds dans lesquels on le met à cristalliser et, en particulier, par l'alcool, qui, par une ébullition même peu prolongée, le décompose en aldéhyde et diphényloxyurée. Il est donc difficile d'obtenir ce composé très pur, et les analyses qui en furent faites laissent toujours à désirer. Cependant elles suffisent pour montrer que la formule de ce composé est $C^{15}H^{16}O^3N^2$ correspondant à une addition des corps réagissants.

Analyse :

I, 0^g, 2015 donnent 0^g, 1120 H²O et 0^g, 4929 CO².
 II. 0^g, 2008 » 18^{cm}³, 6 d'azote à 17° sous 754^{mm}.

d'où, en centièmes :

	Calculé pour $C^{15}H^{16}O^3N^2$.	Trouvé.	
		I.	II.
H.....	5,88	6,18	»
C.....	66,18	66,71	»
N.....	10,30	»	10,56

Nous nous trouvons donc, dans les deux cas, en présence d'un produit d'addition de l'aldéhyde et de la diphényloxyurée; dans le premier cas, l'aldéhyde paraît jouer un rôle analogue à l'eau de cristallisation qu'un simple échauffement suffit à éliminer. Dans le deuxième cas ce paraît être une véritable combinaison, mais encore rela-

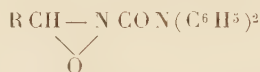
tivement peu stable. En résumé, il n'y a rien dans ce genre de composés qui rappelle les carbamidoximes.

REMARQUE. — J'ai essayé de me servir de la grande facilité de décomposition de ces corps pour m'assurer que, même à l'état naissant, la diphényloxyurée ne formait pas de carbamidoximes avec les aldéhydes aromatiques. J'ai donc fait au sein de l'aldéhyde un mélange de ces réactifs, mais là encore je n'ai rien obtenu.

D'autre part, une action directe du chlorure diphényl-carbamique sur les deux benzaldoximes ne m'a donné que des résultats négatifs.

CONSTITUTION DE LA DIPHÉNYLOXYURÉE ET DES OXYURÉES.

Les résultats exposés conduisent à cette conclusion qu'il ne semble pas que la diphényloxyurée donne des composés de la forme :



analogues aux carbamidoximes que fournit la dissolution d'oxyurée préparée comme je l'ai indiqué. Or, il existe, comme je l'ai montré déjà, deux substances ayant la formule d'une oxyurée et se décomposant l'une vers 70°, l'autre vers 140°; de ces deux composés essayés directement sur les aldéhydes, nous avons vu que, seul, le premier avait donné des carbamidoximes, alors que le second s'était montré rebelle.

On pouvait donc se demander si la diphényloxyurée ne serait pas d'une constitution identique à celle de l'oxyurée se décomposant à 140°, et il était naturel de chercher dans leurs propriétés quelques causes de rapprochement.

Or, ainsi que je l'ai exposé dans l'Introduction, l'oxyurée se décomposant à 140° colore en bleu foncé la disso-

lution de chlorure ferrique, possède une faible fonction acide, et, par suite, forme des sels; de plus elle manque totalement de fonction basique. Au contraire, l'oxyurée se décomposant à 70° colore en rose très fugace la dissolution de chlorure ferrique, forme avec l'acide chlorhydrique un sel très bien cristallisé; il n'a pas été possible, par contre, de préparer de combinaisons de cette oxyurée avec les métaux.

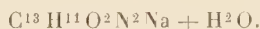
J'ai donc recherché s'il me serait possible d'obtenir un sel de la diphényloxyurée; de plus, j'ai étudié sur ce composé l'action de l'acide chlorhydrique; les résultats ont été très nets.

SEL DE SODIUM.

2^g de diphényloxyurée, dissous dans l'alcool absolu, ont été additionnés de la quantité juste correspondante d'éthylate de sodium dissous dans le même réactif. Le mélange, abandonné à lui-même, a laissé précipiter un composé blanc qui a été essoré au bout de quelques heures et lavé à l'éther.

C'est un composé soluble dans l'eau donnant avec l'azotate d'argent un précipité blanc qui noircit rapidement et ne réduisant pas la liqueur de Fehling. La solution aqueuse est, d'ailleurs, peu stable et ne tarde pas à blanchir par hydrolyse du sel.

Un dosage de sodium m'a conduit à lui assigner la formule



Dosage du sodium. — 0^g,6728 donnent, avec HCl, 0^g,1454 NaCl; d'où, en centièmes :

	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{O}^2\text{N}^2\text{Na}.$	Trouvé.
Na.....	8,58	8,49

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

La diphényloxyurée ne paraît pas posséder vis-à-vis l'acide chlorhydrique de propriétés basiques. Un peu de ce composé, à l'état hydraté, placé dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, ne semble pas réagir.

Quand on étend et qu'on chauffe au bain-marie pendant un temps assez court, il y a dissolution; par refroidissement, il se fait une précipitation de diphényloxyurée sous forme de paillettes se décomposant vers 100° , puis 130° (composé hydraté) et de longues aiguilles se décomposant à 135° (composé anhydre). De plus, il ne paraît pas s'être fait de chlorhydrate d'hydroxylamine, la liqueur de Fehling n'étant pas attaquée par les produits de la réaction. La seule action produite dans ces conditions par l'acide chlorhydrique paraît donc être une action déshydratante; une cristallisation dans l'eau de la diphényloxyurée donne, en effet, à peu près uniquement le corps hydraté.

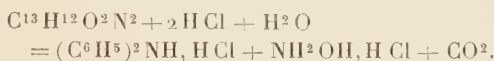
En solution alcoolique, il ne paraît pas y avoir eu non plus d'action à froid.

Au contraire, quand on fait bouillir longtemps de la diphényloxyurée dans l'acide chlorhydrique, une heure par exemple, une décomposition se produit et, après refroidissement, on peut essorer un produit qui bleuit rapidement au contact de l'atmosphère du laboratoire. Les cristaux qui le forment sont solubles dans l'alcool ordinaire, peu dans l'eau froide; ils sont décomposés par l'eau chaude en gouttelettes huileuses qui, extraites à l'éther, fondent à 54° et présentent les caractères de la diphénylamine, tandis que la solution aqueuse acidulée donne un précipité avec l'azotate d'argent. Ce sont là les caractères du *chlorhydrate de diphénylamine*.

D'autre part, la solution chlorhydrique filtrée des cris-

taux est évaporée au bain-marie jusqu'à siccité et reprise par l'eau : on a obtenu ainsi une solution de *chlorhydrate d'hydroxylamine* reconnaissable à la précipitation jaune qu'elle provoque dans un sel de cuivre alcalinisé ; de plus, un peu de cette solution refroidie ajoutée à une solution de cyanate fournit de l'oxyurée colorant en bleu la solution de chlorure ferrique.

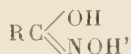
La décomposition s'est donc faite suivant l'équation



De cet ensemble de faits et surtout de l'absence de production de diphénylcarbamidoximes avec les aldéhydes, on doit en conclure que la formule de la diphényl-oxyurée dissymétrique doit être

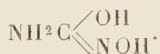


se rapprochant des acides hydroxamiques auxquels on attribue généralement la formule



et dont le mode de formation et les propriétés sont semblables.

Par analogie on doit en conclure que la formule de l'oxyurée se décomposant à 140° est



CHAPITRE II.

Action de l'oxyuréthane et de l'isurétine sur les aldéhydes.

ACTION DE L'OXYURÉTHANE.

L'oxyuréthane $C^3H^7O^3N$ a été préparée d'après les indications de Jones ⁽¹⁾ par action du carbonate de potasse (1^{mol}), mélangé intimement au chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}) sur le chlorocarbonate d'éthyle (1^{mol}) dissous dans l'éther.

La réaction est incomparablement plus vive dans ce cas que dans la préparation de la diphényloxyurée, et il est nécessaire de la modérer par affusion d'eau sur le vase contenant le mélange : les rendements sont d'ailleurs meilleurs (80 à 90 pour 100); cependant le produit obtenu doit être employé tel que le fournit sa préparation, car c'est un liquide qui, par élévation de température, se décompose avant de distiller, même dans le vide.

L'action de ce composé a été essayée sur les aldéhydes benzylique, anisique et cinnamique, en solution étherée, puis aqueuse. Elle a été également tentée en présence de pipéridine; dans aucun cas il n'a été possible d'observer de réaction.

De ces expériences, de la coloration bleue que donne l'oxyuréthane avec le chlorure ferrique et de la facile obtention du sel de sodium de ce composé, il me semble que l'on peut lui attribuer la formule :



qui avait d'ailleurs été proposée dès la première heure par Lossen pour tous les composés hydroxamiques et que

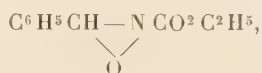
(¹) JONES, *American Ch. J.*, t. XX, p. 37.

les chimistes avaient généralement acceptée pour ce composé.

REMARQUE. — J'ai essayé, d'autre part, si, par une préparation analogue à celle des carbanildoximes de Goldschmidt, je ne pouvais arriver à la benzalcarbethoxyloxyime cherchée en faisant réagir le chlorocarbonate d'éthyle sur les benzaldoximes α et β en présence de pyridine.

Après avoir écarté le chlorhydrate de pyridine formé dans cette expérience et la pyridine en excès, il est resté toujours un liquide huileux que je n'ai pu amener à cristalliser.

Or, si dans le mélange obtenu à partir de l'oxime β existait un composé de formule :



il était vraisemblable que, traité par l'ammoniaque, il fournirait la benzalcarbamidoxime; cependant en opérant au sein de l'eau et de l'éther cet alcali ne m'a permis d'obtenir aucun produit cristallisé. Je n'ai d'ailleurs pas étendu ces recherches qui m'entraînaient en dehors du sujet de mon travail.

ACTION DE L'ISURÉTINE.

Ayant voulu généraliser la réaction de l'oxyurée sur les aldéhydes, je me suis adressé à l'isurétine $\text{CH}^1\text{N}^2\text{O}$ et j'ai préparé, dans ce but, une dissolution de ce composé de la même façon que j'ai obtenu une dissolution d'oxyurée.

10^5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 100^{cm^3} d'eau maintenue au-dessous de 0° ont été additionnés d'une dissolution glacée de 10^8 de cyanure de potassium dans 100^{cm^3} d'eau. Le mélange a été ensuite abandonné quelque temps à lui-même, puis additionné de 10^8

de benzaldéhyde. Il n'a pas tardé à se faire une émulsion laiteuse et il s'est précipité un solide blanc qu'on a essoré au bout de quelques heures.

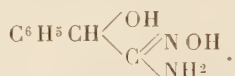
Le composé obtenu est insoluble dans l'eau et le benzène même à chaud; on l'a mis à cristalliser dans un mélange d'alcool et de chloroforme; il fond alors à 163°-164°.

Par action du chlorure ferrique, la solution de ce corps donne une forte coloration rouge.

A l'analyse, il se comporte comme ayant la formule



et cette composition, ainsi que ses propriétés, amènent à l'identifier avec l'amidoxime phénylglycolique déjà obtenue auparavant par Tiemann (¹)



Analyse :

- I. 0^g, 2045 donnent 0^g, 1165 H²O et 0^g, 4296 CO².
 II. 0^g, 1397 » 21^{cm}³, 1 d'azote à 20°, 5 sous 760^{mm}.
 III. 0^g, 1134 » 17^{cm}³, 2 d'azote à 22°, 5 sous 762^{mm};

d'où, en centièmes :

	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² N ² .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
H.	6,03	6,33	»	»
C.	57,83	57,29	»	»
N.	16,87	»	17,11	17,06

L'isurétine avait d'ailleurs été déjà préparée par Nef (²) suivant cette méthode; j'ai constaté qu'un peu de ce même composé, préparé préalablement suivant la méthode

(¹) TIEMANN, *Ber.*, t. XVII, 1884, p. 126.

(²) NEF, *Liebigs Ann.*, t. CCLXXX, 1894, p. 320.

de Lossen et Schifferdecker ⁽¹⁾, donne avec l'aldéhyde benzylique un composé fondant vers 160°, analogue au produit que je viens de décrire.

REMARQUE. — Le fait que la condensation de l'isurétine avec les aldéhydes ne se fait que par le carbone et non par l'azote hydroxylé semble bien indiquer que la formule de ce composé est



et, par suite, la formule de l'amidoxime obtenue est bien



La première formule avait d'ailleurs déjà été généralement proposée, et la coloration rouge que donne le chlorure ferrique, indice probable d'un composé hydroxamique, vient bien en concordance avec cette formule.

CONCLUSIONS.

Les recherches qui précèdent m'ont amené à des résultats d'ordre théorique et pratique.

Au point de vue théorique :

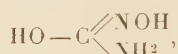
J'ai pu arriver à une conclusion précise sur la nature de l'isomérisie importante des oxyurées. Des deux composés pouvant porter ce nom, l'un, depuis longtemps connu, paraissait le seul qu'il fût possible d'obtenir, et, des homologues qu'on avait pu préparer, une seule série était connue, lorsque, dans ces derniers temps, par un examen plus approfondi des conditions suivant lesquelles

(1) LOSSEN et SCHIFFERDECKER, *Liebigs Ann.*, t. CLXVI, 1873, p. 295.

ce corps prend naissance, des Italiens signalèrent le second se formant à côté du premier. Une explication stéréochimique de la nature de l'isomérisie de ces corps avait été prématurément mise en avant.

Il m'a été permis de vérifier les résultats indiqués par les premiers auteurs et de montrer, en outre, que, dans les conditions les plus naturelles de formation, au sein de solutions aqueuses, c'est le second, le dernier aperçu, qui se forme en plus grande quantité. En outre, il m'a été possible de montrer, par l'examen de l'action des aldéhydes et l'étude de quelques composés analogues de formule plus certaine, que ces oxyurées sont de structure moléculaire différente et que leurs formules respectives devaient être :

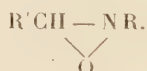
Pour la première, n'agissant pas sur les aldéhydes,



et pour la seconde, se condensant avec les aldéhydes,

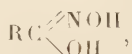


De plus, tout en me permettant d'affirmer ce point, ces recherches me mettaient à même de généraliser, dans le cas où $\text{R} = \text{CONH}_2$, les recherches faites principalement par Bamberger et ses élèves, sur la possibilité de condensation des hydroxylamines β substituées R.NHOH avec les aldéhydes $\text{R}'\text{CHO}$, pour donner des composés de formule



J'ai d'ailleurs pu, par l'étude de l'action de ces composés sur les aldéhydes et cétones, apporter une importante contribution à la théorie déjà appuyée sur de fortes preuves, qui consiste à regarder comme du type hydroxa-

mique



l'oxyuréthane et la diphényloxyurée que j'ai préparée pour la première fois à cette occasion, puis j'ai étendu ces résultats à l'isurétine, pour laquelle j'ai signalé un type particulier de condensation.

Enfin, l'ensemble de ce travail m'a permis de fournir une notable confirmation à l'hypothèse qui consiste à regarder l'isomérisie des oximes aromatiques comme de nature non stéréoisomérisie, mais bien structurale, et de montrer, en particulier, la fragilité de quelques importants arguments opposés à cette hypothèse.

Dans un autre ordre d'idées, j'ai pu, en étudiant les réactions de la salicylalcarbamidoxime, redresser une erreur faite un peu hâtivement par V. Meyer, qui regardait comme ne pouvant exister l'indoxazène



dont il avait fait le dérivé phénylé; j'ai pu, en effet, assez facilement, préparer ce corps, qui, dans les conditions où il opérait, avait dû échapper à Meyer.

Au point de vue pratique :

La grande simplicité de préparation des dérivés de condensation que j'indique entre l'oxyurée et les aldéhydes, la facilité avec laquelle on peut se procurer les matières qui servent à l'accomplir, la pureté des corps que l'on obtient font des carbamidoximes des composés qui peuvent rendre d'importants services pour l'identification des aldéhydes, surtout aromatiques.

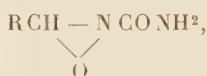
J'ai constaté, en effet, que, de toutes les aldéhydes aromatiques soumises à la réaction : benzylique, anisique, pipéronylique, *p*-toluïque, cuminique, salicylique, vanilline, aldéhydes cinnamique, ortho, méta et paranitroben-

zylique, aucune n'a résisté à la condensation et toutes ont fourni des produits bien définis, de même le furfurol.

Par contre, dans la série aliphatique, seul l'œnanthol a fourni un produit analogue.

Voulant savoir la nature chimique de ces substances et vérifier la constance de leur composition ou les perturbations qu'auraient pu apporter peut-être dans leur formule les fonctions différentes possédées par les aldéhydes de départ, j'ai étudié l'action des réactifs principaux (acide chlorhydrique, bases, agents de réduction) sur les dérivés benzylique, anisique, salicylique et cinnamique, l'action de l'eau à différentes températures sur le dérivé benzylique et les conditions de nitration directe de ce composé.

Ces expériences m'ont permis d'affirmer que tous possèdent la même composition correspondant à la formule



que ce sont des matières extrêmement sensibles à l'action des bases; fort stables par contre, à très basse température vis-à-vis des acides même concentrés, mais que, dès la température ordinaire, les acides décomposent également.

Les réactions qui ont lieu entre les carbamidoximes et les agents réagissants sont parfois assez nettes pour devenir des modes de préparation.

C'est ainsi que je signale comme un excellent moyen de préparer les nitriles aromatiques l'action de l'acide chlorhydrique sur les carbamidoximes. Cette préparation n'est d'ailleurs point sans analogie avec une préparation connue de ces composés à partir des oximes traitées dans l'anhydride acétique par un courant de gaz chlorhydrique, mais je crois préférable de se servir des carbamidoximes.

Je puis également indiquer la facilité avec laquelle on

peut obtenir, à partir des carbamidoximes, les chlorhydrates d'amides et les urées monosubstituées; mais, dans ce dernier cas, j'avoue que la méthode classique de préparation est bien préférable.

L'acétone peut également donner, avec l'oxyurée, une carbamidoxime qui, par son action sur les réactifs, se comporte comme ayant la formule générale indiquée pour ce genre de composés. Cependant la liaison qui existe entre l'acétone et l'oxyurée est plus faible ici que chez les dérivés aldéhydiques, ce qui fait que l'acide chlorhydrique détache purement et simplement l'acétone de cette base avec laquelle elle forme un sel bien cristallisé; de plus, sous l'action d'une aldéhyde, l'acétone du dérivé est également chassée et il se forme la carbamidoxime correspondant à l'aldéhyde.

La facilité avec laquelle se prépare, dans les conditions indiquées, le chlorhydrate d'oxyurée rend ce sel très abordable et pourra permettre de préparer directement les carbamidoximes aussi simplement que se font les oximes à partir du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure, dont les ressources ont été mises à ma disposition par MM. Gernez et Lespieau, directeurs, que je suis heureux de remercier à cette place.

Le sujet de cette étude m'a été fourni par M. L.-J. Simon qui, après m'avoir mis au courant des recherches du Laboratoire, n'a cessé de m'aider de ses bienveillants conseils tout le long de ce travail: qu'il veuille bien accepter l'expression de ma reconnaissance.

Qu'il me soit permis de remercier, en particulier, M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu s'intéresser à mes recherches et dont les précieuses indications m'ont été si utiles dans un sujet aussi délicat.

NOTE.

RÉFRACTIONS MOLÉCULAIRES DE QUELQUES CARBAMIDOXIMES.

J'ai étudié la réfraction moléculaire de six carbamidoximes dissoutes dans l'acide acétique concentré et, pour vérifier que le dissolvant n'avait aucune influence sur les résultats, j'ai employé en outre l'eau dans le cas de l'acétonecarbamidoxime; on sait, en effet, comme l'a montré Rudolphi dans le cas de l'hydrate de chloral (¹), que, pour certains composés, le nombre trouvé peut dépendre de la nature du liquide dissolvant.

J'ai mesuré, dans les mêmes conditions, la réfraction moléculaire des aldéhydes génératrices et j'ai pu constater que, comme le font prévoir les faits déjà connus dans cette partie de la Chimie physique, il existe entre les deux séries de nombres une différence sensiblement constante.

Je me suis servi de l'expression donnée par MM. Lorenz et Lorentz à la réfraction moléculaire,

$$R_{\lambda} = \frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

M étant le poids moléculaire, d la densité, et n l'indice pour la radiation de longueur d'onde λ du composé pris dans les mêmes conditions physiques.

En appelant p le poids du corps contenu dans 100^g de dissolution, n_1 et d_1 l'indice et la densité de la dissolution, n_2 et d_2 ces mêmes quantités pour le dissolvant pur,

(¹) RUDOLPHI, *Zeitsch. f. Phys. Ch.*, t. XXXVII, 1901, p. 426.

je me suis servi de la formule :

$$R_{\lambda} = \frac{M}{p} \left[100 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{1}{d_1} - (100 - p) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{1}{d_2} \right].$$

Les expériences ont porté sur des dissolutions dont la température était comprise entre 13° et 18°, et, par suite, R_{λ} et $\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{1}{d_2}$ peuvent, dans cet intervalle de température, être regardés comme des constantes. Soit G_2 la constante pour le dissolvant. Je l'ai déterminée sur l'acide acétique ($f. 16^{\circ}, 52$) et sur l'eau que j'ai employés.

La radiation utilisée a été la lumière émise par une flamme sodée ($\lambda = 0^{\mu}, 589$) et l'appareil, le réfractomètre Féry; j'ai eu :

Acide acétique.....	$\log G_2 = 33,455$
Eau.....	$\log G_2 = 31,415$

Les résultats sont les suivants :

Acétonecarbamidoxime.

1° *Dans l'eau.*

$p.$	$100 - p.$	Tempér.	$n_{15}.$	$d_1.$	$R_{\lambda}.$	R_{λ} moyen
2,963	97,037	13,1	1,3376	1,0043	28,96	28,91
4,374	95,626	13,1	1,3395	1,0066	28,80	
5,268	94,732	13,5	1,3408	1,0079	28,96	

2° *Dans l'acide acétique.*

5,340	94,660	17,8	1,3782	1,0588	28,98	28,90
6,370	93,630	17,8	1,3792	1,0599	28,48	
7,982	92,018	17	1,3814	1,0627	28,94	
12,157	87,843	16,8	1,3862	1,0671	29,06	
14,094	85,906	17	1,3882	1,0689	29,04	

On a donc bien la même réfraction dans les deux dissolvants.

Acétone dans l'acide acétique.

<i>p.</i>	100 — <i>p.</i>	Tempér.	<i>n</i> _D .	<i>d</i> ₁₅ .	<i>R</i> _λ .	<i>R</i> _λ moyen.
6,426	93,574	13,8	1,3736	1,0386	15,85	

La différence est de 13,05.

Benzalcarbamidoxime dans l'acide acétique.

4,251	95,749	14,8	1,3819	1,0640	45,63	} 46,13
7,529	92,471	14,1	1,3893	1,0704	46,43	
9,219	90,781	16	1,3920	1,0728	46,01	
10,397	89,603	17,7	1,3941	1,0723	46,45	

Benzaldéhyde dans l'acide acétique.

7,770	92,230	16,1	1,3856	1,0543	31,84	} 32,00
8,496	91,504	16,5	1,3872	1,0541	32,14	

La différence est de 14,13.

Anisalcarbamidoxime dans l'acide acétique.

5,654	94,346	15,2	1,3850	1,0675	53,90	} 53,87
5,915	94,085	16,8	1,3851	1,0670	53,84	

Aldéhyde anisique dans l'acide acétique.

8,373	91,627	16	1,3895	1,0617	40,67	} 40,64
8,833	91,167	15,8	1,3903	1,0621	40,62	

La différence est de 13,23.

Carbamidoxime de la vanilline dans l'acide acétique.

5,196	94,804	17,1	1,3841	1,0683	56,93	} 56,89
5,711	94,289	16,9	1,3852	1,0701	56,51	
6,101	93,899	16,9	1,3862	1,0708	57,13	

Vanilline dans l'acide acétique.

8,601	91,399	16	1,3914	1,0720	43,06	} 43,01
11,128	88,872	13,4	1,3978	1,0796	42,97	

La différence est de 13,88.

Carbamidoxime du pipéronal dans l'acide acétique.

p .	$100 - p$.	Tempér.	$n_{D_0}^{20}$.	d_4^{20} .	R_λ .	R_λ moyen.
4,693	95,307	17,5	1,3821	1,0673	53,87	53,77
5,308	94,692	17,5	1,3834	1,0697	53,67	

Pipéronal dans l'acide acétique.

8,594	91,406	15,5	1,3898	1,0752	39,96	40,00
12,266	87,734	13,2	1,3979	1,0856	40,03	

La différence est de 13,77.

Carbamidoxime du furfurool dans l'acide acétique.

5,208	94,792	17,9	1,3817	1,0661	39,41	39,56
6,034	93,966	16,9	1,3839	1,0695	39,71	

Furfurool.

J'ai pris la moyenne d'expériences directes faites sur ce composé : 26,49; la différence est 13,07.

En définitive, nous avons les différences suivantes :

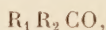
	Moyenne.	
Acétone.....	13,05	13,06
Furfurool.....	13,07	
Benzaldéhyde...	14,13	13,75
Anisaldéhyde....	13,23	
Vanilline.....	13,88	
Pipéronal.....	13,77	
		—0,01
		+0,01
		+0,38
		—0,52
		+0,13
		+0,02

On voit donc qu'en considérant séparément les dérivés gras et les dérivés aromatiques on obtient, aux erreurs d'expérience près, une vérification sensible de la loi d'additivité.

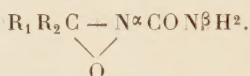
Remarque I. — J'ai également essayé de mesurer la dispersion moléculaire des carbamidoximes et, pour cela, je me suis servi du réfractomètre d'Abbe, qui permet d'obtenir $n_F - n_C$ et, par suite, $R_F - R_C$ (pour les lumières des raies F et C de l'hydrogène).

La nécessité de ménager l'appareil employé m'a forcé à recourir à des composés, tels que l'acétate d'éthyle, qui ne peuvent guère dissoudre plus de 5 pour 100 de matière à la température ordinaire et qui sont trop volatils pour être employés pratiquement à des températures plus élevées. Le nombre que l'on doit trouver est alors de l'ordre des erreurs d'expérience; j'ai donc abandonné ces mesures.

Remarque II. — Si la formule de l'aldéhyde ou de la cétone génératrice est



la formule de la carbamidoxime correspondante sera



En attribuant aux atomes les coefficients de Brühl et Conrady (C : 2,501; H : 1,051; O : 1,683; N^β : 2,45; N^α gras : 3,94; N^α aromatique : 4,81), on calcule, pour la différence des réfractions moléculaires, 12,68 et 13,55 au lieu de 13,06 et 13,75, résultats expérimentaux. L'accord est donc satisfaisant, si l'on tient compte des variations souvent considérables du coefficient correspondant à N^α.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

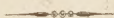
PAUL APPELJ.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Réfractions moléculaires. Application à un exemple.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 16 juin 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

